

# Chemisches Zentralblatt.

1913 Band I.

Nr. 17.

23. April.

## Apparate.

B. Szilard, *Über ein Spiralelektrometer*. Eine Nadel, deren Richtung durch eine Spiralfeder gegeben wird, ist einerseits zu einer Spitze ausgebildet, die über einer Skala spielt, andererseits hat sie die Form eines Kreissektors erhalten. Die Nadel ist aus Metall und wiegt nur 0,009 g. Der sektorenförmige Teil der Nadel kann sich durch Drehung um die Achse in eine geschlitzte Quadrantenbüchse hineinbewegen, die elektrisch aufgeladen werden kann und dann den sektorenförmigen Teil der Nadel hineinzieht. Dieses Elektrometer ist ziemlich stoßfest und hat den Vorteil, daß eine Berührung der Nadel unschädlich ist und keine Entladung bewirkt. Es soll vor allem zu Entladungen durch Ionisation dienen. Die Skala läßt einen Spannungsbereich von 1000 Volt überblicken. Mit dem Mikroskop kann man noch 0,05 Volt bestimmen. Die mittlere Kapazität des App. entspricht 2 cm.

Bei einem anderen, ganz ähnlich gebauten Modell läßt sich auch die Nadel noch aufladen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 779—82. [10/3.\*]) MEYER.

Bruno Thieme, *Eine neue Starklicht-Quarzlampe für den Laboratoriumsbedarf*. Die für die neue Quarzlampe verwendete Kippvorrichtung ist so bemessen, daß der Kasten, in dem die Lampe untergebracht wird, in den Größen  $20 \times 17 \times 10$  cm gehalten werden kann. Als Vorschaltwiderstand dient ein auf der Rückseite des Kastens angebrachtes Heizgitter. Auf der Oberseite trägt der Kasten zwei polarisierte Klemmen, die zum direkten Anschluß an eine Starkstromleitung für Gleichstrom von 220 resp. 110 Volt bestimmt sind. Die Vorderseite des Kastens ist herausziehbar und mit einem Schlitz versehen, der dem Brennerrohr parallel läuft. Sollen dem App. große Lichtmengen entnommen werden, so wird der Deckel entfernt, kleinere Lichtmengen werden dagegen aus dem Schlitz heraus dem App. entnommen. Das Zünden des Brenners geschieht dadurch, daß, nachdem Strom gegeben wurde, im Innenraum der Brenner durch die Hand gekippt wird. Das Quecksilber läuft dann vom + Pol zum — Pol. Ist genügend Hg hinübergeflossen, so reißt der dünne Faden ab, und ein Lichtbogen entsteht. Wird der Brenner nun langsam in seine alte Lage zurückgeführt, so bleibt der Lichtbogen bestehen, und das überschüssige Hg fließt unter dem Bogen zum + Pol zurück. Es ist darauf zu achten, daß die Spannung im Brennerrohr nie den Wert 160 Volt übersteigt. Beim Anschluß an die normale Spannung hat der Brenner eine Lebensdauer von 6000—10000 Brennstunden. Das Aulöschen geschieht durch Herausnehmen des Hauptschalters. Selbst nach stundenlangem Brennen in einem Zimmer macht sich kein Ozongeruch bemerkbar, wenn nicht etwa die Strahlen direkt das ganze Zimmer durchsetzen. Die Lampe ist durch das Physikalisch-Technische Laboratorium B. THIEME, Berlin 47, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 159—60. 14/3. [5/2.] Berlin.) JUNG.

L. François, *Über die Graduierung der Saccharimeter*. Es werden die Grundlagen, Vorteile und Nachteile der verschiedenen, gegenwärtig in Gebrauch befind-

lichen Graduierungen der Saccharimeter erörtert. Als Ausgleich zwischen den auf der Dicke einer Quarzscheibe und dem Drehungsvermögen der Zucker beruhenden Graduierungen wäre nach Ansicht des Vf. die Verwendung der ROUSSET'schen Normalröhre von 22 cm Länge, durch welche die Korrektur der 10% unnötig würde, zu empfehlen. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 16. S. 1 bis 85. 16/3.)  
DÜSTERBEHN.

W. Meysahn, *Eine neue Absaugvorrichtung*. Die neue Absaugvorrichtung unterscheidet sich von der schon früher (*Ztschr. f. angew. Ch.* 23. 250; C. 1910. I. 1569) beschriebenen dadurch, daß konische Trichterfläche und Hals mit trichterartiger Erweiterung zwei Teile bilden, jedoch das Halsstück derart auf den konischen Teil aufgeschliffen ist, daß an dieser Stelle beim Arbeiten ein luftdichter Abschluß erreicht ist. Der Trichter ist von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW. 40 zu beziehen. (*Chem.-Ztg.* 37. 346. 20/3. Rositz S.-A.)  
JUNG.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Richard Meyer, *Was sind Basen und Säuren?* Vf. wendet sich gegen die kürzlich (S. 486) unter obigem Titel veröffentlichte Betrachtung VORLÄNDERS, und zwar in erster Linie mit der Begründung, daß Basen und Säuren keine bestimmten Begriffe, sondern Namen für Gruppen von Körpern, welche eine Anzahl von Eigenschaften gemein haben, darstellen und daher nicht definierbar sind. Jedenfalls seien die Definitionen VORLÄNDERS falsch, denn nach ihnen sei W. zugleich S. und Base, NaOH und Na<sub>2</sub>O Salze der „Säure H<sub>2</sub>O“, Ammoniak eine S., weil es Natriumamid bildet, und Schwefelsäure eine Base, weil sie im Sulfurylchlorid ihre Hydroxylgruppen gegen den Rest der Salzsäure austauscht. Die Gewohnheit, Amine als Basen zu bezeichnen, sei zwar prinzipiell ein Fehler, aber ein sehr unwichtiger. Auch die Polemik VORLÄNDERS gegen die Benennung der Metallhydroxyde als solcher und zugunsten der Bezeichnung als von Oxyhydraten hält Vf. für ungerechtfertigt. (*Journ. f. prakt. Ch.* [2] 87. 280—86. 27/2. [S. 2.] Braunschweig. Techn. Hochschule.)  
POSNER.

E. Kindscher, *Bericht über die Atomgewichtsforschung*. Veröffentlichungen vom 10. November 1911 bis zum 10. November 1912. (*Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie* 7. 41—51. 1/4.)  
FÖRSTER.

H. I. Waterman, *Neuere Auffassungen über chemische Affinität*. Besprechung einschlägiger Theorien. (*Chemisch Weekblad* 10. 223—27. 15/3.)  
HENLE.

Paul Pascal und Léon Normand, *Einfluß der chemischen Konstitution auf die thermischen Eigenschaften der binären Gemische*. (II. Mitteilung.) (*Forts.* von S. 1162.) Studiert wurden die folgenden a. Gemische R- $\alpha$ - $\beta$ -R'. 1. Dibenzylbenzylanilin: F. des eutektischen Gemisches 19°, bestehend aus einem Gemisch von Mischkrystallen mit 23,5 und 52,5%, Dibenzyl (Lücke der Synkrystallisation 29). — 2. Azobenzolbenzalanilin: F. des eutektischen Gemisches 38,2°, Mischkrystalle mit 65 und 87%, Benzalanilin; Lücke: 22. — 3. Stilbenbenzalanilin: F. des eutektischen Gemisches 45°. Mischkrystalle mit 63,5 u. 95%, Benzalanilin; Lücke: 31,5. — 4. Benzalanilinbenzylanilin: F. des eutektischen Gemischen 10°. Mischkrystalle mit 47 u. 71%, Benzylanilin; Lücke: 24. — 5. Phenylbenzylätherbenzylanilin: F. des eutektischen Gemisches 17°. Mischkrystalle mit 40 und 68%, Benzylanilin; Lücke: 28. — 6. Phenylbenzylätherdibenzyl: F. des eutektischen Gemisches 23,8°.

Mischkrystalle mit 27,5 u. 67%, Dibenzyl; Lücke: 39,5. — 7. Benzylanilinhydrazobenzol: F. des eutektischen Gemisches 33°. Mischkrystalle mit 6 u. 50%, Hydrazobenzol; Lücke: 44. — 8. Dibenzylbenzalanilin: F. des eutektischen Gemisches 30,2°. Mischkrystalle mit 20 und 63%, Dibenzyl; Lücke: 43. — 9. Hydrazobenzolbenzalanilin: F. des eutektischen Gemisches 34,2°. Mischkrystalle mit 8 u. 47%, Hydrazobenzol; Lücke: 39. — 10. Tolanbenzalanilin: F. des eutektischen Gemisches 36°. Mischkrystalle mit 45 und 89%, Benzalanilin; Lücke: 44. — 11. Benzylanilinazobenzol: F. des eutektischen Gemisches 24,7°. Mischkrystalle mit 9 u. 58%, Azobenzol; Lücke: 49. — 12. Benzylanilinstilben; F. des eutektischen Gemisches 32°. Mischkrystalle mit 2,5 und 61%, Stilben; Lücke: 58,5. — 13. Tolanbenzylanilin: F. des eutektischen Gemisches 27°. Mischkrystalle mit 25 und 91%, Benzylanilin; Lücke: 66.

Diese binären Gemische zerfallen in 2 Gruppen; die Bestandteile der einen besitzen entweder verschiedene Zentralatome oder verschiedene zentrale Bindungen, diejenigen der anderen verschiedene Zentralatome und verschiedene zentrale Bindungen. Die ersten 7 Gemische gehören der ersten, die anderen der zweiten Gruppe an; in der ersten Gruppe schwankt die Lücke der Synkrystallisation (mit einer Ausnahme) zwischen 20 und 40, in der zweiten zwischen 40 und 66. — Es bildet sich hier also keine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, wie bei den Gemischen R- $\alpha$ -R', u. der Isomorphismus scheint hier in einen Isodimorphismus überzugehen. Ferner steigt mit zunehmender Verschiedenheit der beiden Bestandteile des Gemisches die Schwierigkeit der B. wechselseitiger, fester Lsgg. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 207—16. 53. Lille. Fak. d. Wiss.) DÖSTERBERN.

R. Zsigmondy und W. Bachmann, *Über Gallerten*. Gegenüber v. WEIMARN (S. 768) betonen Vf., daß Verallgemeinerungen auf Grund von Analogieschlüssen keine zwingende Beweiskraft zukommt, und daß der einwandfreie Beweis von der Krystallinität der Teilchen in den von den Vf. (S. 3) untersuchten Gallerten noch nicht erbracht ist. Die von v. WEIMARN vertretene Definition des Begriffes „Gallerte“ weicht von der üblichen ab. Bei der B. des üblichen Begriffes sind nicht Struktureigentümlichkeiten, sondern andere Merkmale, besonders mechanischer Natur, maßgebend gewesen. Die erstarrten wss. Seifenprodd. fallen unter den üblichen Begriff. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 16—18. Januar 1913. [27/12. 1912.] Göttingen.) GROSCHUFF.

L. Moser, *Die elektrischen Entladungen in Gasen und ihre Anwendbarkeit für chemische Reaktionen*. Experimentalvortrag, gehalten in der Generalversammlung österreichischer Chemiker am 25. Januar 1913. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 77 bis 83. 153.) FÖRSTER.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie*. Bericht über den Stand vom 1. Juli 1912 bis 31. Dezember 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 7. 53—62. 1/4.) FÖRSTER.

D. Hurmuzescu, *Magnetostraktion. Molekulare Instabilität*. Durch Magnetisierung erleiden die magnetisierten Stoffe eine Deformation, die man als *Magnetostraktion* bezeichnet. Bringt man Eisen und Stahl in ein Magnetfeld und beobachtet man die Längenänderungen der magnetisierten Stücke mittels der Interferenzmethode, so bemerkt man bei wachsenden Feldstärken zuerst eine Verlängerung und dann, nach Durchlaufen eines Maximums, ein Abnehmen, das in eine Verkürzung übergehen kann. Das Maximum der Verlängerung ist um so geringer, u. die Verkürzung um so größer, je weicher das Eisen ist. Beim Stahl sind diese Veränderungen kleiner

als beim weichen Eisen. Nickel verkürzt sich und strebt mit wachsenden Feldstärken einer Grenze an, während Ferronickel sich stetig verlängert und ebenfalls einen Grenzwert zu erreichen sucht.

Wenn man im Maximum der Verlängerung das magnetische Feld plötzlich aufhebt, so verschwindet auch die Deformation plötzlich, ein Vorgang, der auf *molekulare Instabilität* zurückzuführen ist, wie denn auch das Maximum durch molekulare Instabilität zu erklären ist. Ganz analog stellen sich kleine Molekularmagnete bei einer bestimmten kritischen Feldstärke so ein, daß sie ein instabiles Gleichgewicht darstellen und bei einer geringen Änderung des Feldes plötzlich umschlagen. (Bull. de l'Acad. Roum. 1. 140—45. 10/2. [31/1.\*]) MEYER.

**St. Procopiu**, *Bestimmung des molekularen magnetischen Momentes nach der Quantentheorie von Planck*. In der Konstitution der Moleküle muß man noch eine neue Art von Elektronen annehmen, die Magnetone von P. WEISZ, deren Anzahl außerordentlich groß ist und die Zahl der gewöhnlichen Elektronen vielfach überschreitet. Da man die Spektrallinien auf die Bewegung von Elektronen in einem molekularen magnetischen Felde, dem resultierenden Momente  $M$  der Magnetone  $m$ , zurückführen kann, so kann man die *Masse eines Magnetons* berechnen. Es wird die Formel  $\frac{e \cdot m \cdot n}{r^2} = h \frac{c}{\lambda}$  abgeleitet, wo  $n$  die Anzahl der Magnetone von der Masse  $m$ ,  $e$  eines Elektrons,  $r$  der Abstand des magnetischen Momentes  $M = m \cdot n$  vom Mittelpunkte der Bewegung des Elektrons,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $\lambda$  die Wellenlänge der Spektrallinie u.  $h$  die Konstante  $6,55 \cdot 10^{-27}$  Erg ist. Für die Wasserstofflinien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  ergibt sich  $M$  zu  $5,2 \cdot 10^{-20}$ ,  $6,9 \cdot 10^{-20}$ ,  $7,7 \cdot 10^{-20}$  und  $8,1 \cdot 10^{-20}$ , während REINGANUM auf andere Weise den Wert  $10 \cdot 10^{-20}$  berechnet hatte. Für die *Anzahl  $n$  der Magnetonen* erhält man dann die Zahlen 32, 42, 47 u. 50. (Bull. de l'Acad. Roum. 1. 151—57. 10/2. [31/1.\*]) Lab. f. Elektr. an der Univ. Jassy.) MEYER.

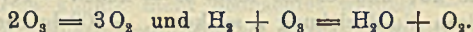
**F. Bodroux**, *Über einige flüssige Gemische, die sich ganz besonders zur Beobachtung des Christiansen-Phänomens eignen*. Wenn man zwei Fl., deren spezifisches Brechungsvermögen nur wenig voneinander abweicht, und die beide nur wenig ineinander l. sind, heftig miteinander schüttelt, so daß eine Emulsion entsteht, so beobachtet man bei passend gewählten Versuchsbedingungen, daß hell beleuchtete Gegenstände dadurch gefärbt erscheinen. Dasselbe *Phänomen* hat CHRISTIANSEN bei Suspensionen fein verteilter fester Stoffe beobachtet, deren Brechungsvermögen fast dasselbe wie das der Fl. war. Bei Anwendung weißen Lichtes tritt meist eine gelbe Färbung auf, bei geringer Temp.-Erhöhung geht diese über in Orange, Rot, Violett und Blau. Folgende beiden Lsgg. geben gute Resultate. Zu 50 g einer gesättigten Kochsalzlg. gibt man 15 g Äthylacetat und 10 g W. u. schüttelt energisch durch. Diese Emulsion ist gegen Temp.-Erhöhung sehr empfindlich und verändert ihre ursprünglich gelbe Färbung schon durch Handwärme. Zu einer Lsg. von 25 g NaBr in 35 g W. gibt man tropfenweise Propylalkohol unter energischem Schütteln, bis in der Durchsicht die gewünschte Färbung erscheint. Die Färbung kann man durch Erwärmen oder auch durch Zusatz geringer Mengen W., NaBr oder Propylalkohol ändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 772—74. [10/3.\*]) MEYER.

## Anorganische Chemie.

**Fritz Weigert**, *Über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Strahlung*. Die Aktivierung des gasförmigen O, durch Belichtung kann auf dreierlei Weise ge-

schehen: 1. der  $O_3$  selbst ist lichtempfindlich. 2. Der oxydable Stoff ist lichtempfindlich. 3. Ein zugesetzter, sonst unbeteiligter Stoff macht den Vorgang lichtempfindlich (Sensibilisierung). Zu 2. gehören die meisten photochemischen Sauerstoffreaktionen. — Es zeigte sich, daß die Rkk. des Ozons in ähnlicher Weise lichtempfindlich sind wie die Rkk. des Chlors. Für die Verss. wurde eine Quarz-Quecksilberlampe verwendet, deren Strahlen vor Eintritt in das Bestrahlungsgefäß eine Luftschicht passieren mußten. Unter diesen Bedingungen wurde reiner  $O_3$  nicht merklich ozonisiert. Die Versuchsanordnung war ähnlich wie bei früheren Verss. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 67; C. 1912. II. 576); vor Eintritt in den App. mischte man dem Ozon ein anderes reaktionsfähiges Gas bei, nämlich  $H_2$ . Zur Aufnahme des gebildeten W. waren im Rk.-Gefäß Schälchen mit konz.  $H_2SO_4$  angebracht.

Bei Belichtung des ruhenden Gasgemisches bildet sich keine Spur Wasserstoffsperoxyd. Demnach erfolgen nur die zwei Rkk.:



Während bei den Dunkelverss. die W.-Bildung nur äußerst langsam vor sich geht, setzt die Rk. bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht sofort sehr heftig ein, und in 2 Min. war in den meisten Fällen etwa ein Drittel des anfänglich vorhandenen Ozons verschwunden. Bei Ggw. von  $H_2$  verläuft die Rk. bis 10-mal schneller, als wenn ein gleich konz.  $O_3$ - $O_2$ -Gemisch ohne  $H_2$  bestrahlt wird. (Tabelle im Original.) — Die quantitativen Ergebnisse zeigen, daß beim Vergleich von Gasgemischen variabler  $O_3$ - aber gleicher  $H_2$ -Konzentration unter gleichen Bestrahlungsbedingungen die gesamte zers.  $O_3$ -Menge proportional der  $O_3$ -Konzentration zunimmt, die oxydierte  $H_2$ -Menge sich aber asymptotisch einem oberen Grenzwert nähert, der bei um so niederen  $O_3$ -Konzentrationen erreicht wird, je geringer die  $H_2$ -Konzentration ist. Der Grenzwert ist annähernd der  $H_2$ -Konzentration proportional. — Die  $H_2$ -Oxydation durch  $O_3$  ist photochemisch äußerst empfindlich. Dies läßt den Rückschluß zu, daß bei der Aktivierung des  $O_3$  durch ultraviolette Strahlen nicht eine, sondern zwei photochemische Rkk. beteiligt sind; zunächst findet eine Ozonisierung des  $O_2$  statt, und in den längerwelligen Strahlen wird die Vereinigung von  $O_3$  und  $H_2$  beschleunigt. Bei der photochemischen Wasserdampfdissoziation ist der Endzustand durch vier Rkk. bedingt:  $H_2O = H_2 + O$  in kurzwelligsten Ultraviolett (von  $H_2O$  absorbiert);  $3O_2 = 2O_3$  im mittleren Ultraviolett (von  $O_2$  abs.);  $O_3 + 3H_2 = 3H_2O$  und  $2O_3 = 3O_2$  im langwelligen Ultraviolett (von  $O_3$  abs.). — Die Lichtempfindlichkeit des Ozons ist nicht auf seine Rk. mit  $H_2$  beschränkt ( $CO$ ,  $N_2$ ). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 815–20. 8/3. [25/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Ch. Fabry und H. Buisson, *Über die Absorption des Ultravioletten durch Ozon und das äußerste Ende des Sonnenspektrums*. Die Begrenzung des Sonnenspektrums etwas unterhalb der Wellenlänge 3000 wird auf die Absorption durch Ozon zurückgeführt. Diese Hypothese stützt sich bisher nur auf das Vorkommen einer starken Absorptionsbande des Ozons im Ultraviolett. Es sollte daher einerseits die atmosphärische Absorption, andererseits die Absorption durch Ozon genauer gemessen werden. Die Messungen der Absorption durch Ozon wurden photographisch gemacht, indem das Licht einer Quecksilberlampe durch eine Ozonschicht von bekannter Dicke, in ein Absorptionsrohr aus Quarz eingeschlossen, hindurchging, ein Spektrophotometer passierte u. hier aufgenommen wurde. Das Absorptionsmaximum liegt bei  $\lambda = 2550$  und ist ganz enorm. Eine Schicht Ozon von  $25 \mu$  vermindert die Lichtintensität auf die Hälfte. Vergleicht man die Massen, so absorbiert Ozon hier viel stärker als die Metalle im sichtbaren Spektrum. Zwischen  $\lambda = 2900$  und

3300 nimmt die Absorption sehr stark ab. In diesem Intervall kann die Absorptionskonstante  $\alpha$  der Intensitätsgleichung  $I = I_0 \cdot 10^{-\alpha \cdot d}$ , wo  $d$  die Dicke der durchstrahlten Schicht ist, durch die empirische Gleichung:

$$\lg \alpha = 17,58 - 0,00564 \lambda$$

wiedergegeben werden, wenn  $\lambda$  in Angströms ausgedrückt wird.

Schiebt man in einen Lichtstrahl mit kontinuierlichem Spektrum eine Schicht Ozon ein, so wird infolge der starken Abhängigkeit von  $\alpha$  von  $\lambda$  das Spektrum am ultravioletten Ende plötzlich begrenzt, und diese Grenze rückt um so weiter vor, je dicker die Ozonschicht ist. Für die Abhängigkeit der Begrenzung von der Dicke  $d$  der Ozonschicht, die durch  $10^{-\alpha \cdot d} = n$  definiert ist, wird die Gleichung  $\lambda = 177 \lg d + \text{konst.}$  abgeleitet.

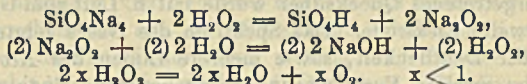
Beim Sonnenlicht hängt die Dicke der durchstrahlten Schicht vom Zenitabstand  $z$  der Sonne ab, und es ist dann  $\lambda = \text{konst.} - 177 \cdot \lg \cos z$ , während CORNU einst empirisch die Beziehung  $\lambda = \text{konst.} - 200 \cdot \lg \cos z$  aufgestellt hatte.

Aus Messungen der Intensität der Ozonabsorptionsstreifen im Sonnenspektrum berechnet sich die Dicke der vom Sonnenlicht im Zenit durchstrahlten Ozonschicht zu 5 mm. Da man in der Luft analytisch kein Ozon nachweisen kann, so muß es wohl nur in den obersten Schichten vorhanden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 782—85. [10/3.\*].) MEYER.

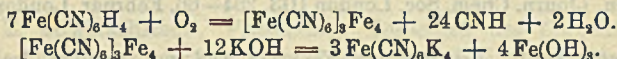
C. Porlezza und G. Norzi, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung einiger organischer Säuren auf die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd*. Das zu den Verss. benutzte  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde aus nach näher beschriebenen Verf. hergestellten  $\text{BaO}_2$  durch Dest. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum gewonnen. Die Verdünnung wurde so ausgeführt, daß in der Versuchslsg. pro 1 l ca.  $\frac{1}{50}$  g-Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthalten waren. 5 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurden mit wechselnden Mengen  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. von wechselnder Stärke gemischt und von Zeit zu Zeit in einem aliquoten Teil der Lsg. der Gehalt an  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch Titration mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  bestimmt. Es ergab sich, daß  $\text{MnSO}_4$  sehr stark katalytisch auf  $\text{H}_2\text{O}_2$  wirkt. Bei den folgenden Verss. wurde die Verdünnung an Stelle mit W. mit gesättigten Lsgg. von Harnsäure, Benzoesäure, Oxalsäure und Hippursäure ausgeführt. Durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$  konnte festgestellt werden, daß der Zusatz der SS. die Zers. des  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr verlangsamt, dieselben also als negative Katalysatoren wirken. Die Verss. sind an mehreren Tabellen erläutert, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 238—45. 16/2. Pisa. Allg. chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Joachim Sperber, *Verdrängung von „Säuren“ durch Wasserstoffsperoxyd*. (Vgl. S. 502.) Um das Perhydrol nicht durch Verdünnung in seiner Wrkg. zu schwächen, hat Vf. bei nachstehend beschriebenen Verss. in der Regel mit festen Salzen gearbeitet, nur bei Wasserglas wurde auch mit der Lsg. gearbeitet. Die benutzten SS. faßt Vf. als Wasserstoffsalze der S. auf, z. B. Hydrümsilicat = Kieselsäure. 1. *Verdrängung von „Kieselsäure“, Hydrümsilicat durch Perhydrol*. Wenn man festes Wasserglas mit Perhydrol übergießt oder darin löst, so kann man bei Beleuchtung von oben nach einigen Minuten am Flüssigkeitsspiegel eine blitzartig verlaufende Gasentw. beobachten, nach einiger Zeit erstarrt die Fl. zu einer von Gasblasen durchsetzten Gallerte. Das entweichende Gas ist Sauerstoff. Die Rk. ist exothermisch u. verläuft in ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. Bei der Einw. von Perhydrol auf fl. Wasserglas wird momentan glasige Kieselsäure gefällt, die nach und nach in die gallertartige Modifikation übergeht. Die Rk. von Perhydrol mit Wasserglas verläuft bei  $-21^\circ$  im gleichen Sinne wie bei Zimmertemp. Die glasige Kieselsäure

wird momentan gefällt. Nur die Gasentw. und damit die Gallertbildung wird verzögert und erfolgt erst in ca. 2 Stdn. Die B. von O geschieht wahrscheinlich in 3 Phasen. In der ersten wird die Kieselsäure durch die „Überwassersäure“ verdrängt unter B. von *Hyperaquat*, in der zweiten wird die Überwassersäure aus dem *Hyperaquat* durch die „Wassersäure“ unter B. von *Aquat* verdrängt, in der dritten zerfällt die Überwassersäure in statu nascendi zum Teil in Wassersäure und Sauerstoff in Sinne folgender Gleichungen:



2. *Verdrängung von „Borsäure“, Hydrumborat durch Perhydrol.* Wenn man Borax in Pulverform mit Perhydrol übergießt, so wird Borsäure durch die Überwassersäure verdrängt, nachgewiesen durch die Rk. mit brennendem A. Entw. von Gas und Wärme konnte nicht beobachtet werden. — 3. *Verdrängung von „Metaphosphorsäure“, Hydrummetaphosphat durch Perhydrol.* Schüttelt man eine Mischung von Natriummetaphosphat u. Albumin mit Perhydrol, oder versetzt man man eine Mischung des Salzes und Perhydrol mit einer wss. Albuminlg., so wird das Eiweiß koaguliert infolge Ausscheidung freier Metaphosphorsäure. Gas- und Wärmeentw. wurde nicht beobachtet. — 4. *Verdrängung von „Ferrocyanwasserstoffsäure“, Hydrumferrocyanid und „Ferricyanwasserstoffsäure“, Hydrumferricyanid durch Perhydrol.* Perhydrol wirkt auf die Blutlaugensalze in Pulver- u. Krystallform sehr energisch ein unter starker Wärme- und Sauerstoffentw. Dabei werden die SS. aus den Salzen frei, erkennbar an der bekannten Änderung der Farbe und Krystallform. Bei der in Freiheit gesetzten Ferrocyanwasserstoffsäure konnte einige Male eine Oxydation bis zum Berlinerblau konstatiert werden, in den meisten Fällen wurde jedoch durch das gebildete KOH gelbes Blutlaugensalz gebildet unter Abscheidung von Eisenhydroxyd:



(Schweiz. Wehschr. f. Chem. und Pharm. 51. 166—69. 22/3. [Januar.] Zürich.)

GRIMME.

Frank C. Mathers, *Herstellung von Überchlorsäure.* Kaliumperchlorat ist das billigste Ausgangsmaterial für die Darst. von *Überchlorsäure*. Die einzige erfolgreiche Methode besteht in der Dest. mit Schwefelsäure unter vermindertem Druck. Man verwendet zweckmäßig 60 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für je 100 g Kaliumperchlorat u. arbeitet mit einem Druck von weniger als 10 cm Quecksilbersäule. In den Kolbeninhalt soll während des Destillierens Dampf in solchem Maße eingelassen werden, daß sich im Kondensator keine Krystalle bilden. *Natriumperchlorat* (Journ. Chem. Soc. London 32. 66; C. 1910. I. 725) würde das billigste Ausgangsmaterial für die Darst. von *Überchlorsäure* sein, wenn die Nachfrage sehr groß wäre. (Chem.-Ztg. 37. 363. 25/3.)

JUNG.

F. D. Chattaway, *Die Darstellung von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure und die Isolierung von Fluor.* (Vgl. S. 773.) Der Vf. bespricht die Arbeiten von FRÉMY u. MOISSAN über *Fluorwasserstoff* und *Fluor*. (Chem. News 107. 37 bis 39. 24/1.)

JUNG.

Sir William Ramsay, *Die Gegenwart von Helium in dem Gas aus dem Innern einer X-Strahlenröhre.* Das Glas von vier stark gefärbten X-Strahlenröhren wurde in ein Verbrennungsrohr aus hartem Glas gebracht und dieses mit einer TÖPLER-

sehen Pumpe verbunden. Die an dem Glas oberflächlich anhängende Luft wurde entfernt, indem viermal reiner Sauerstoff in das Verbrennungsrohr hineingelassen und wieder abgepumpt wurde. Darauf wurde das Verbrennungsrohr bis zur Rotglut erhitzt, während die Gase aus dem Glas durch Abpumpen extrahiert wurden. Die unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gesammelten Gase wurden mit gekühlter Cocoskohle vom Sauerstoff befreit und in eine mit einer Pt-Elektrode versehene Capillarröhre überführt. Gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Restgas in die Capillarröhre übergetretenes Quecksilber wurde mit fl. Luft zum Gefrieren gebracht und diente als zweite Elektrode. Das Spektrum des Gases zeigte alle Linien des Heliums mit großer Deutlichkeit, sowie mehrere Linien des Neons in geringerer Schärfe. In einem zweiten Vers. wurde das ausgezogene Ende einer X-Strahlenröhre durch einen starken Gummischlauch mit einer Töplerpumpe verbunden, die im Verbindungsrohr befindliche Luft entfernt, das in dem Schlauch steckende Ende der X-Strahlenröhre zerbrochen und diese selbst in einem Asbestkasten auf  $350^{\circ}$  erhitzt. Die durch Absaugen aus der X-Strahlenröhre entfernten Gase wurden, gemischt mit Sauerstoff (der, wie im ersten Vers., zum „Auswaschen“ diente) spektralanalytisch untersucht u. zeigten ebenfalls nach Entfernung des Sauerstoffs deutlich das Heliumspektrum, sowie zwei von den stärkeren roten Neonlinien. Aus 3 X-Strahlenröhren konnten so 0,39 cmm Gas extrahiert werden. Die in der beschriebenen Weise behandelten X-Strahlenröhren wurden nach beendigtem Experiment gepulvert und ebenso wie im ersten Vers. durch Erhitzen im Verbrennungsrohr und Absaugen der Gase auf He geprüft; das Resultat war jetzt negativ. Der Vf. schließt hieraus, daß das bei den vorhergehenden Verss. erhaltene inaktive Gas nicht aus Luft stammte, die möglicherweise eingedrungen sein könnte. Als Erklärung bleiben zwei Möglichkeiten: entweder sind unter dem Einfluß einer Kathodenentladung Helium und Neon imstande, in die Wände einer X-Strahlenröhre einzudringen, während Sauerstoff und Stickstoff dies nicht vermögen, oder die beiden seltenen Gase sind auf irgend eine Weise durch *Kathodenstrahlen* erzeugt worden. (Journ. Chem. Soc. London 103. 264—66. Februar. London.) BUGGE.

W. E. von John, *Beiträge zur Kenntnis und zur Analyse der Aluminiumlegierungen*. Eine dem Vf. zur Begutachtung vorgelegte *Aluminiumlegierung* wurde von 5- bis 6-fach konz. Seewasser in einer Woche kaum nachweislich angegriffen, von normalem Seewasser merklich, wenn auch langsam, von verd. aber schnell und stark. Um Irrtümer bei der Best. von Mg u. Zn in Aluminiumlegierungen u. das lästige Abscheiden großer Al-Mengen zu vermeiden, hat der Vf. die folgende Methode ausgearbeitet. Späne der zu analysierenden Legierung werden in HCl gel., die Lsg. eingedampft und die Kieselsäure bestimmt, im Filtrat werden Pb u. Sn ermittelt, dann setzt man dem Filtrat Bromwasser und Alkalilauge im Überschuß zu, erhitzt, läßt einige Stunden stehen u. filtriert den Nd., der Cu, Fe, Mn u. Mg enthält, ab; im Filtrat finden sich Al u. Zn. Der Nd. wird in verd.  $H_2SO_4$  gel., Cu mit  $H_2S$  gefällt, im Filtrat davon Fe bestimmt, im Filtrat vom Eisen wird Mn mit Br oder  $H_2O_2$  gefällt und im Filtrat hiervon das Mg bestimmt. Die Zn u. Al enthaltende Lsg. wird mit Schwefelammonium versetzt, Zinksulfid abfiltriert u. als ZnS gewogen. Man kann auch die Al und Zn enthaltende Lsg. in Essigsäure gießen u. Zn mit  $H_2S$  fällen. Der ZnS-Nd. muß auf Abwesenheit von Al geprüft werden. Ist Al zugegen, so muß dieses bestimmt und in Abzug gebracht werden. (Chem.-Ztg. 37. 363. 25/3.) JUNG.

C. James, *Die seltenen Erden des Carolina-Monazitsandes*. Vf. hat eine Lsg. der *Monaziterden* mit  $K_2SO_4$  zur Ausfällung der Hauptmenge der Cer-Metalle untersucht. Aus dem Filtrat werden mit Oxalsäure die Oxalate erhalten, die durch Er-



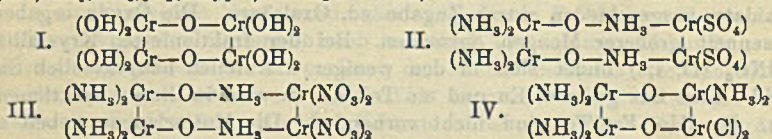
hitzen — nachdem sie in  $\text{HNO}_3$  gel. sind — in die Oxyde überführt werden. Ist Cer in größerer Menge vorhanden, so werden die Oxalate zuerst zwecks Reduktion gekocht. Die salpetersaure Lsg. läßt man absitzen und gibt zu der klaren, abgeheberten Fl.  $\text{MgNO}_3$ . Die Magnesiumnitratdoppelsalze werden aus mit  $\text{HNO}_3$  angesäuertem W. fraktioniert kristallisiert. La, Ce, Pr finden sich in den weniger l. Fraktionen. Die dann folgenden Fraktionen enthalten das gesamte Nd mit kleinen Mengen Pr. In den Mutterlaugen sind die Yttriummetalle angesammelt. Schwache Absorptionsbanden von Neodym, stärkere von Samarium u. mittelstarke von Dy, Ho, Er ergeben die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle. Tu ist nicht nachweisbar. Aus den Mutterlaugen werden die seltenen Erden wiederum als Oxalate ausgeschieden durch Zugabe sd. Oxalsäure. Die Oxyde ergaben die Anwesenheit größerer Mengen *Samarium*. Bei der fraktionierten Krystallisation aus  $\text{HNO}_3$  (D. 1,3) findet sich in den weniger l. Anteilen hauptsächlich Sa, Gd und Nd. Fast das gesamte Eu und ein Teil des Er sind in diesen Fraktionen enthalten. Dy, Ho, Er, Tu sind nicht vorhanden. Die Mutterlaugen geben starke Bande von Dy, Ho und Er, sehr geringe von Tu. Geringe Mengen von Nd u. Sa, sowie Gd (Eu und Tb) verbleiben mit den Yttriumerden. Die salpetersaure Lsg. der Yttriumerden wird nochmals mit Oxalsäure behandelt. Die Oxalate werden in wasserfreie Sulfate umgewandelt und dann mittels Bariumbromats in die Bromate. Durch fraktionierte Krystallisation aus W. wird eine Trennung erreicht. Fraktion 1 enthält Nd, Sa, sowie wahrscheinlich Gd. Fraktion 4 enthält sehr wenig Nd, ferner Er, Ho, Dy, sowie Tu. Wird weiter fraktioniert kristallisiert, so gelangt man zu Yb u. Tu. In den am letzten erhaltenen Fraktionen findet sich Er, Y, Ho u. Sa. Carolina-Monazitsand enthält also La, Ce, Pr, Nd, geringe Mengen Sa, Gd u. Y, noch geringere Mengen von Dy, Ho, Er. am geringsten sind die Mengen von Eu, Te, Tu und Yt. Er ist weniger als Ho und Dy vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 235—39. März. [10/1.]; Chem. News 107. 110—11. 7/3. Durham, New Hampshire.)

STEINHORST.

Milorad Z. Jowitschitsch, *Vollständige Löslichkeit des Chromihydrats in Ammoniak*. Die Chromisalze werden unter bestimmten Bedingungen durch wenig  $\text{NH}_3$  als graue Ndd. gefällt, die sich in überschüssiger  $\text{NH}_3$  vollständig mit rubinroter Farbe in Lsg. bringen lassen; bei Ggw. großer Mengen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erfolgt gar keine Fällung, sondern es tritt eine bläulichrote Färbung auf, eventuell unter Ausscheidung eines geringen, nach einiger Zeit wieder in Lsg. gehenden Nd. Aus den rubinroten Lsgg. lassen sich Verbb. abscheiden, die neben Hydroxylgruppen Ammoniak oder dieses u. Säurereste zu gleicher Zeit enthalten, darunter eine, deren Cl durch  $\text{AgNO}_3$  nicht direkt fällbar ist. Diese Komplexverbb. sind nicht Derivate des normalen Chromihydrats, sondern leiten sich von dem kondensierten, hypothetischen Oxyhydrat I. ab (vgl. COLSON, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 206; C. 1907. I. 1021). Das aus der Ammoniumsulfat enthaltenden, rubinroten Lsg. isolierbare, besonders leicht zugängliche Sulfat hat dann die Konstitution II., ein entsprechendes Nitrat die Formel III., während das zuerst bekannt gewordene, aber sehr schwer rein zu erhaltende Chlorderivat Formel IV. hat. — Daß diese Verbb. keine Additionsprodd. von Chromi- und Ammoniumsalzen sind, folgt daraus, daß das Cl aus der wss. Lsg. der Verb. IV. durch  $\text{AgNO}_3$  nicht direkt fällbar ist, und daß aus allen durch bloßes Erwärmen ihrer wss. Lsgg. das  $\text{NH}_3$ , soweit es nicht an die dabei abgespalteten Säuren gebunden wird, ausgetrieben wird.

Um *Chromihydrat* in ammoniakal. Lösung zu bringen, löst man es in überschüssiger, mäßig verd.  $\text{HCl}$ , kocht kurze Zeit, übersättigt die noch w. Lsg. mit  $\text{NH}_3$ , gießt die violettrote Fl. ab, löst den zurückbleibenden Nd. in  $\text{HCl}$  u. wieder-

holt die Fällung etc.; bis alles in Lsg. gegangen ist, oder man versetzt eine Lsg. von 1 g Hydrat, in wenig sd., verd. HCl gel., mit ca. 12 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. überschüssigem  $\text{NH}_3$ , wobei sich die Fl. sofort rotbläulich färbt, und das etwa ausfallende Ammoniakchromihydrat nach kurzer Zeit wieder in Lsg. geht. — Für die Darst. der Komplexsalze II., III. u. IV. versetzt man 0,5–1 g des unterhalb 100° getrockneten Chromihydrats mit so viel verd. HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$ , daß es beim Erwärmen eben in Lsg. geht, erhitzt noch 10 Minuten unter Zusatz von W., setzt zur abgekühlten Fl. noch 2–3 ccm S., füllt mit W. auf 20–25 ccm auf und versetzt mit dem gleichen Vol. wss.  $\text{NH}_3$ . — Zur Isolierung des *Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfats*,  $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_6\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{II.}$ , versetzt man die nach dem letzteren



Verf. erhaltene Sulfatlg. mit A. und befreit das ausfallende rote Öl, das zweifellos eine Doppelverb. der Verb. II. mit Ammoniumsulfat ist, durch wiederholtes Lösen in wenig W. und Fälln mit A. vom Ammoniumsulfat; schließlich erhält man Verb. II. als rote, lackähnliche, in W. nicht mehr l. Masse, deren Farbe sich bei längerem Stehen mit W. unter Verminderung des Säure- und Ammoniakgehaltes aufhellt. In absol. alkoh. Suspension hält sich Tetrachromoxydhexaammoniakdisulfat wochenlang unverändert; beim Stehen an der Luft zieht es  $\text{CO}_2$  an und verliert sehr langsam einen Teil seines  $\text{NH}_3$ . Letzteres erfolgt auch beim Erhitzen.

Analog wie II. wird aus der ammoniumnitrathaltigen ammoniakal. Chromlg. das *Tetrachromoxydheptaammoniaktrinitrat*,  $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_7\text{O}_3(\text{NO}_3)_3 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{III.}$  isoliert. Scharlachroter, dichter, samtartiger, in W. klar l. Nd., trocken, sowie in absol.-alkoh. Suspension recht beständig, auch trocken l. in W., viel leichter aber in noch feuchtem Zustand. Die rote, wss. Lsg. gibt mit A. nach einiger Zeit einen gallertartigen, hauptsächlich aus Ammoniakchromihydrat bestehenden Brei. Bei der Hydrolyse scheinen wie beim Sulfat die Säurereste vor den Ammoniakmolekülen bevorzugt zu werden. An der Luft zieht Verb. III.  $\text{CO}_2$  an. Die wss. Lsg. gibt mit  $\text{AgNO}_3$  nach einigen Stunden ein gallertartiges, Cr,  $\text{NO}_3$ , Ag und  $\text{NH}_3$  enthaltendes Salz. — *Tetrachromoxydhexaammoniakdichlorid*,  $\text{Cr}_4(\text{NH}_3)_6\text{O}_3\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = \text{IV.}$ , ist nur schwer in reinem Zustand als violettroter, dicker, samtartiger, in W. klar mit roter Farbe l. Nd. isolierbar; die daraus durch Hydrolyse entstandenen Verbb. sind unl. in W., ll. in verd. HCl mit roter Farbe. Mit  $\text{AgNO}_3$  gibt Verb. IV. in wss. Lsg. nach 15–20 Stunden einen gallertartigen, dem Ferrihydroxyd ähnlichen Nd., dessen Zus. ungefähr der Formel  $\text{Cr}_4(\text{OH})_3\text{O}_2\text{O}_2(\text{AgCl})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  entspricht. — Bei 24-stünd. Stehen der roten, ammoniakal. Lsg. scheidet sich ein violettbläulicher, anscheinend nicht ganz einheitlicher Nd. aus, der ungefähr die Zus. eines *Diammoniakchromihydrats*,  $\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{NH}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , hat; äußerlich dem Chromihydrat ähnlich, aber blautichiger gefärbt, trocken völlig unl., wird in feuchtem Zustande etwas von W. trüb gelöst. Verliert beim Stehen an der Luft langsam einen Teil des  $\text{NH}_3$  unter Aufnahme von  $\text{CO}_2$ . — Bei der Darst. des Nitrats III. scheidet sich vor diesem bei der Fällung durch A. ein blaßroter, flockiger Nd. der ungefähren Zus.  $\text{Cr}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3)_4\text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  aus, der ebenfalls  $\text{CO}_2$  aus der Luft anzieht. — Hydrate mit höherem Ammoniakgehalt ließen sich nicht erhalten. (Monatshefte f. Chemie 34. 225–42. 9/1. 1913. [11/7. 1912.\*] Belgrad. Lab. d. Bergbau-Abteil.)

HÖHN.

V. Falcke, *Die Reaktionen zwischen Eisenoxydul und Kohle und zwischen Kohlenoxyd und Eisen*. Vf. verfolgte in vorliegender Arbeit die Absicht, fest-

zustellen, ob in dem System mit den festen Phasen FeO, Fe und C und der Gasphase CO, CO<sub>2</sub> die von der Modifikation der Kohle abhängige Gleichgewichtskonstante für verschiedene amorphe Kohle immer dieselbe ist, oder ob sie sich mit dem spezifischen Gewicht und der Art der Darst. verändert. SCHENCK, HELLER und SCHENCK, SEMILLER, FALCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1704; C. 1907. I. 1614) haben die Gleichgewichte gemessen, indem sie Eisenoxydul mit Kohle, Graphit oder Diamant erhitzen und die sich einstellenden Drucke an Manometer bestimmten, und indem sie umgekehrt auf metallisches Eisen CO einwirken ließen u. den sich einstellenden Druck maßen. Sie gelangten zu der Annahme, daß bei der Absorption von CO durch Fe amorphe Kohle entsteht, die den Gleichgewichtsdruck bestimmt. — Die benutzte Apparatur (ähnlich der von SCHENCK, HELLER) beschreibt Vf. an Hand einer Figur. Es zeigte sich, daß die Methode der Gewinnung von Eisenoxydul aus Oxalat keineswegs einwandfrei ist, u. daß infolgedessen den Verss. von SCHENCK, HELLER keine Beweiskraft mehr beizumessen ist. *Ferrooxalat* wird bei Temp. von 300–400° nur unvollständig zers.; auch ein auf 700° erhitztes Präparat gibt noch Gase ab.

Da dies in den Messungen der genannten Autoren nicht berücksichtigt wurde, so ist es fraglich, ob die angenommene Rk. überhaupt eingetreten, bzw. neben den Zersetzungsercheinungen des Oxalats vor sich gegangen ist. — Zusatz von Zuckerkohle zu FeO hat auf den beim Erhitzen sich einstellenden Druck so gut wie gar keine Wrkg. Vf. versuchte, den durch Spaltung des CO über Fe entstandenen C zu gewinnen. Fe wurde mit trockenem *Kohlenoxyd* erhitzt; bei 600° fand lebhaftere Absorption statt. Als nach dem Erkalten das Fe in HCl gel. wurde, zeigte sich, daß keine Spur C zurückblieb. Bei weiteren Verss. wurde im N<sub>2</sub>-Strom in HCl gel.; die Gase passierten zuerst KOH, dann ammoniakalische Kupferchlorürlsg, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, glühendes CuO, ein CaCl<sub>2</sub>-Rohr u. schließlich einen Kaliapparat. Durchschnittlich fand man bei 4 g Substanz im Kaliapp. 70 mg CO<sub>2</sub>; in der Lsg. war keine Spur C. — Ganz anders verhält sich CO gegen Eisen, wenn es in fortlaufendem Strom bei 600° darübergeleitet wird; hierbei scheidet sich reichlich C ab. Man findet beim Auflösen C in den Gasen, doch bleibt auch viel C zurück.

Die Rk. zwischen Fe und CO ist also prinzipiell verschieden, wenn man bei 600° einen Strom von CO über das Metall leitet, und wenn man das Gas in einem geschlossenen Gefäß von dem Metall absorbieren läßt. In ersterem Falle ist stets reines CO vorhanden, in letzterem ein Gemisch von CO und CO<sub>2</sub>. Wahrscheinlich bildet sich hier Zementit. — Durch die Verss. wurde der Nachweis erbracht, daß bei den von SCHENCK und seinen Mitarbeitern gemessenen Gleichgewichten, die durch die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen bestimmt sein sollten, der C entweder als feste Phase gar nicht vorhanden oder belanglos war. Somit entbehrt die von SCHENCK aufgestellte Theorie über die Reduktion und Carbidbildung beim Eisen und über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen C-Modifikationen der experimentellen Grundlage. Die Rk. zwischen CO und Fe ist komplizierter, als bisher angenommen wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 743–50. 8/3. [11/2.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Camille Matignon, *Chemisches Gleichgewicht bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Zinksulfat*. Die Einw. von HCl-Gas auf ZnSO<sub>4</sub> verläuft im Sinne der Gleichung:



Es wurde festgestellt, daß die Krystalle des sauren Zinksulfats das ZnCl<sub>2</sub> bei gewöhnlicher Temp. zers., und daß die Zers. eine vollständige sein kann. Diese

Rk. ist umkehrbar. Der Dissoziationsdruck bei der Temp. des schm. Eises beträgt 387,6 mm. Hieraus berechnet sich für einen Druck von 760 mm eine Temp. von annähernd 12,3°. Die Bildungswärme des sauren Zinksulfats aus den Komponenten:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (fest) +  $\text{ZnSO}_4$  (fest) =  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{ZnSO}_4$  (fest) läßt sich hieraus zu +1,36 Cal. berechnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 788—91. [10/3.\*]) DÜSTERBEHN.

**O. Hönigschmid**, *Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids*. (Vgl. folg. Ref.) Der Vf. führte das bei einer früheren At.-Gew.-Best. (vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 253; C. 1912. I. 1655) benutzte Radiumchlorid durch mehrmaliges Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure in Radiumbromid über u. krystallisierte dieses systematisch (25-mal) um. Eine weitere Reinigung wurde durch dies Verf. nicht erzielt, da zahlreiche im Laufe des Krystallisationsverf. ausgeführte Analysen den schon früher ermittelten Atomgewichtswert bestätigten. Damit wurde der Beweis für die Reinheit sowohl des früher benutzten Radiumchlorids als auch des jetzt analysierten Bromids erbracht. Außerdem erwies sich das reinste für die Endanalyse verwendete Bromid spektroskopisch absolut bariumfrei. In einer Serie von 6 Analysen gaben 5,06791 g  $\text{RaBr}_2$ ; 4,93389 g  $\text{AgBr}$ , entsprechend einem At.-Gew. Ra = 225,96. Andererseits verbrauchten 1,28825 g  $\text{RaBr}_2$ , bei 2 Analysen 0,72045 g Ag, woraus sich das At.-Gew. Ra = 225,97 ergibt. Als derzeit wahrscheinlichstes At.-Gew. des Radiums erscheint (als Mittel von 17 Analysen des Radiumchlorids u. -bromids) der Wert 225,97. Bei der Berechnung aller Analysen wurden folgende At.-Gew. angenommen: Ag = 107,88, Cl = 35,457 und Br = 79,916. WHYTLAW-GRAY und RAMSAY haben bei der Berechnung ihrer Analysen (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A, 86. 270; C. 1912. I. 1690) einen konstanten Fehler begangen, indem sie die Vakuumkorrektur mit falschem Vorzeichen in Rechnung stellten. Der richtige Mittelwert ihrer Analysen berechnet sich zu 226,26 (mittlerer Fehler  $\pm 0,21$ ). Zwei nach der Methode von WHYTLAW-GRAY und RAMSAY ausgeführte Bestat. ergaben als At.-Gew. des Ra den Wert 225,94. (Monatshefte f. Chemie 34. 283—309. Febr. 1913. [31/10. 1912.\*] Wien. Inst. für Radiumforschung.) BUGGE.

**E. Haschek** und **O. Hönigschmid**, *Zur Frage des internationalen Radiumstandards*. Die Vff. haben mit Hilfe eines großen ROWLANDSchen Gitters u. vollkommen bariumfreier Kupferelektroden Aufnahmen von Spektren verschiedener Radiumpräparate gemacht. Die Photographien zeigten nicht die leiseste Andeutung der Ba-Linie 4554,2. Vergleichsverss. zeigten, daß der Bariumgehalt des von HÖNIGSCHMID (vgl. vorst. Ref.) zur At.-Gew.-Best. verwendeten Radiumchlorids nicht mehr als 0,004%, der Ba-Gehalt des ebenfalls zur At.-Gew.-Best. analysierten Radiumbromids nicht mehr als 0,002% betragen kann. Da die besten heute zu Gebaltsbestst. von Ra-Präparaten benutzten aktinometrischen Methoden nur eine Meßgenauigkeit von 2—3 pro Mille garantieren, so läßt sich mit ihrer Hilfe ein Ba-Gehalt des Radiumstandards von 0,004% überhaupt nicht nachweisen; die Wiener Standardpräparate dürften daher als rein anzusehen sein, solange nicht durch Verfeinerung der Meßmethoden eine größere Genauigkeit erreicht wird. Das mit Hilfe der erwähnten Präparate ermittelte At.-Gew. des Ra (225,97) würde durch den event. in Betracht kommenden Ba-Gehalt von 0,004%, bezw. 0,002% nur um 4, bezw. 2 Einheiten der dritten Dezimale beeinflusst werden. Da jedoch für das At.-Gew. nur eine Genauigkeit von  $\pm 0,012$  in Anspruch genommen wird, so kommt der geringe Ba-Gehalt hier nicht in Betracht. (Monatshefte f. Chemie 34. 351—57. Febr. 1913. [31/10. 1912.\*] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

**Martin Kofler**, *Die Löslichkeit der Radiumemanation in Wasser in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 9. 6; C. 1908. I. 612.) Vf.

ermittelte die Löslichkeit der *Radiumemanation in Wasser* (d. h. das Verhältnis der Emanationskonzentration im W. zur Konzentration in der gasförmigen Phase nach Eintritt des Absorptionsgleichgewichtes) für verschiedene Temp. Folgende Meßresultate wurden erhalten: 0,526 (0,5°), 0,283 (17,5°), 0,185 (35°), 0,161 (41°), 0,138 (51°), 0,127 (60°), 0,112 (74°), 0,111 (79°), 0,111 (82°), 0,108 (91°). Die Löslichkeit nimmt also mit steigender Temp. stetig ab. Wie bei den übrigen Gasen ist die Temp. größter Löslichkeit zugleich auch die Temp. größter Löslichkeitsänderung, d. h. auch der Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Temp. ab. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit der Ra-Emanation ist von gleicher Größenordnung wie der für andere Gase gefundene. Ein Minimum der Löslichkeit, wie es z. B. für Helium u. Wasserstoff gefunden wurde, konnte für Ra-Emanation nicht gefunden werden. Über einen Vers. zur theoretischen Deutung der Erscheinung des Löslichkeitsminimums im allgemeinen s. Original. (Monatshefte f. Chemie 34. 389—400. Febr. 1913. [31/10. 1912.\*] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

**Alberto Scala, Löslichkeit des Bleies in Wasser in Kontakt und in Legierung mit anderen Metallen.** (Fortsetzung von S. 1181.) Vorliegende Arbeit diene zur Unters., ob und inwieweit elektrolytische Vorgänge bei der Auflösung unreiner Metalle in dest. W. beteiligt sind. Da jede Legierung, z. B. aus Pb + Sn, mit der Fl. gleichsam eine Reihe unendlich kleiner, kurz geschlossener Pb-Sn-Paare (*coppia*) repräsentiert, so wird sich der gleiche Vorgang auch ersetzen lassen durch ein kurzgeschlossenes Element, in welchem als Elektrolyt dest. W. und als Elektroden die beiden Metalle (in möglichster Reinheit) fungieren. Um jede chemische Einw. der gel. Metalle aufeinander auszuschließen, hat Vf. jedes Metall in einen besonderen Jenenser Becher mit dest. W. tauchen lassen. Beide Becher standen durch einen mit W. gefüllten Heber aus Jenaer Glas elektrolytisch miteinander in Verb., den elektrischen Kontakt beider Metalle vermittelte außerhalb der Fl. ein Kupferdraht. Die Metalle wurden in möglichst gleich großen und gleich dicken Blechen verwendet, und ihre Eintauchtiefe wurde möglichst gleich gehalten. Zur Kontrolle wurde außerdem jedes Metall für sich in gesonderten Bechern unter denselben Bedingungen der Einw. der Fl. ausgesetzt. Saure oder alkal. Dämpfe wurden nach Möglichkeit ausgeschlossen. Außerdem wurden, um einen chemischen Einfluß der gel. Stoffe aufeinander, bezw. auf die noch ungel. Metalle nachzuweisen, die beiden Metalle in dasselbe Becherglas gestellt und außerhalb durch einen Cu-Draht verbunden.

Untersucht wurden die Paare *Blei-Zink* und *Blei-Zinn*, sowie *Blei-Kohle* und *Blei-Kupfer*, letztere beiden nur in getrennten Bechern. Von den Metallen werden nur Pb u. Zn merklich gel., die anderen nur in Spuren. Bei Pb-Zn ließ sich eine Wrkg. elektrischer Vorgänge nicht nachweisen. Standen die Metalle in derselben Fl., so wurde allerdings eine erhöhte Löslichkeit beobachtet, doch ist dieselbe zweifellos auf Rechnung sekundärer chemischer Vorgänge (die Metalle wurden teils als Flitter wieder ausgefällt) zu setzen, wie folgender Vers. beweist: Durch 7-stdg. Stehen eines Pb-Streifens in dest. W. wurde eine vollständig klare Pb-Lsg. erzeugt. Wurde in diese jetzt ein Streifen Zn hineingestellt, so traten hier ebenfalls die Metallflitter auf, u. die Löslichkeit des Zn war erhöht. Nach den übrigen Verss. scheint jedoch dem elektrischen Strom ein wenn auch geringer Einfluß zuzukommen, und zwar scheint der + -Strom, wenn er aus dem Pb in die Fl. übertritt, eine gewisse Schutzwirkung auszuüben, doch lassen sich die Verss. nicht restlos in diesem Sinne deuten.

Was das Verhalten von *Legierungen gegenüber destilliertem Wasser* anbetrifft, wurden Resultate, die sich in bestimmtem Sinne deuten lassen, nicht gewonnen. Es scheint, daß sich bei den untersuchten *Blei-Zinn-Legierungen* mit 10, 20 und

50% Sn jede einzelne wie ein besonderes chemisches Individuum verhält. Aus den angestellten Unterss. läßt sich nach Vf. der Schluß ziehen, daß Verunreinigungen, bezw. Legierungen des Pb mit Zn und vielleicht auch mit anderen Metallen und Metalloiden entgegen den bisher bestehenden Anschauungen Löslichkeit des Pb in W. höchstens im ungünstigen Sinne beeinflussen können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 155—62. 2/2.) CZENSNY.

Fritz Paneth, *Über eine neue Methode zur Konzentrierung von Polonium*. Vf. fand, daß *Polonium* nicht oder nur in geringem Maße die Fähigkeit hat, durch tierische Blase oder Pergamentpapier zu diffundieren. Füllt man z. B. konz. Legg. von Radiobleinitrat in Schläuche aus dünnem Pergamentpapier und hängt sie in reines W., so diffundiert das Blei — u. in unverändertem Konzentrationsverhältnis zum Pb auch das Ra D — rasch nach außen, während das gesamte Polonium in der inneren, nun stark verd. Pb-Lsg. zurückbleibt. Man kann also auf diese Weise ohne chemischen Eingriff Präparate herstellen, die viel mehr Polonium enthalten, als dem Gleichgewicht mit dem vorhandenen Ra D entspricht. Die Dialysiermethode empfiehlt sich auch für solche Fälle, in denen man ein von Polonium möglichst freies *Radioblei* zu erhalten wünscht. (Monatshefte f. Chemie 34. 401—2. Febr. 1913. [31/10. 1912.\*] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

Alfonso Cornejo, *Beiträge zur Geschichte des kolloiden Goldes. I. Zur ältesten Geschichte des Goldrubinglases*. Die älteste Angabe über die Benutzung von Gold als färbendes Prinzip für Glas rührt von ANDREAS LIBAU, lateinisch LIBAVIUS (Alchemia 1595) her. Andere Autoren sind ANTONIO NERI (de arte vitraria, Amsterdam 1681), ISAAK und JOHANN ISAAK HOLLANDUS (Vater u. Sohn; lebten wahrscheinlich Ende des 14. Jahrhunderts), JOHANN RUDOLF GLAUBER (furni novi philosophici 1648), OTTO TACHENIUS (tractatus de morborum principe, Bremen 1668), A. CASSIUS. Das Verdienst von J. KUNCKEL bestand lediglich darin, auf Grund der Verss. von CASSIUS eine technisch brauchbare Methode gefunden zu haben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 1—6. Januar. [10/1.] Mexiko.) GROSCHUFF.

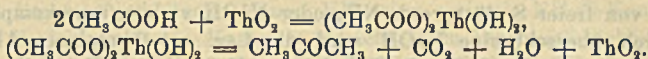
E. Wedekind, *Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen*. Erwiderung an HEUSLER (S. 1185). (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 160. 14/3. [20/2.] Straßburg.) JUNG.

## Organische Chemie.

Erich Benary, *Fortschritte der organischen Chemie*. Vom 1. Januar 1912 bis 1. Januar 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 7. 31—38. 1/3. 63—70. 1/4.) FÖRSTER.

J. B. Senderens, *Katalytische Darstellung der Ketone*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1908. II. 227; I. 1909. 1855. 1974; II. 1211; 1910. I. 335. 1008. 1711; II. 211; 1911. I. 728. 1051.) Nachzutragen ist folgendes. Die ungesättigten SS., wie *Crotonsäure* u. *Zimtsäure*, liefern beim Überleiten über Thorerde für sich allein oder im Gemisch mit gesättigten Fettsäuren nicht die entsprechenden ungesättigten Ketone, sondern hochsd. Zerstellungsprodd. — Die katalytische Darst. der Ketone beruht auf der temporären B. einer Verb. der betreffenden S. mit dem Katalysator, welche unter B. des Ketons

zerfällt. So verläuft die B. des Acetons aus Essigsäure in Ggw. von Thorerde z. B. nach folgender Gleichung:



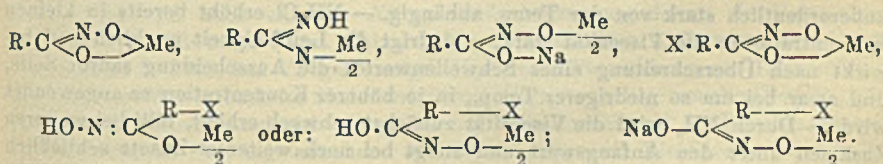
(Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 243—344. Febr.)

DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Wanderung des Chlors in den Halogenketonen*. Bei der Hydrolyse des *Oxyisobuttersäurecycloacetals des Dichlormethyläthylketons* (S. 510) entsteht neben dem  $\alpha$ -Dichlormethyläthylketon,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , eine geringe Menge eines isomeren Ketons, welches um ca. 20° höher sd. Es hat also im Verlaufe der Hydrolyse eine teilweise Wanderung des Chlors stattgefunden. Erhitzt man nämlich reines  $\alpha$ -Dichlormethyläthylketon mit einem Gemisch von HCl und Eg. 6 Stdn. auf dem Wasserbade, so hat sich die Hälfte dieses Ketons isomerisiert. Es kann sich bei dem isomeren Keton nur um das 1,3-Dichlormethyläthylketon,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , handeln, welches bereits von VLADESCO bei der Chlorierung des Methyläthylketons erhalten worden ist, aber irrtümlich für das Keton  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$  gehalten wurde. Bei der *Chlorierung des Methyläthylketons* in Ggw. von W. und  $\text{CaCO}_3$  erhielt Vf. ein Gemisch aus 1 Teil  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , 6 Tln.  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$  und 4 Tln.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Das letztere Keton ist identisch mit dem bereits von FAWORSKY u. DESBOUT dargestellten Prod., Kp. 112—113°, Kp.<sub>32—34</sub> 31°. Das 1,3-Dichlormethyläthylketon,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , besitzt den Kp. 165°, den Kp.<sub>13</sub> 60° und bildet ein in Blättchen krystallisierendes Semicarbazon vom F. 114°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 793—95. [10/3.\*])

DÜSTERBEHN.

H. Ley und F. Männchen, *Über Salz- und Komplexsalzbildung bei Amino- und Oxyacethydroximsäuren*. Bei der Unters. der (Oxy- und) Aminohydroximsäuren hat sich ergeben, daß diejenigen Metallverbb., die auf 1 Mol. der S. ein Äquivalent Metall (Cu, Ni) enthalten, wie die Salze der Aminosäuren typisch innerkomplex sind. Die Anwesenheit der nicht indifferenten Oximgruppe (:N·OH) bedingt jedoch bei der Salzbildung wesentlich kompliziertere Verhältnisse. — Auch die einfacheren Oxyssäuren  $\text{HO} \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$  (Glykolsäure, Milchsäure), sowie die Alkoxyssäuren  $\text{R}'\text{O} \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}$  (Äthoxyessigsäure) bilden Cuprisalze von anomalen Eigenschaften. Diese Verbb. sind wesentlich weniger elektrolytisch dissoziiert als die Cuprisalze der entsprechenden SS.  $\text{R} \cdot \text{COOH}$ ; auch hinsichtlich der Farbe sind Unterschiede vorhanden. Dies spricht dafür, daß innere Komplexsalze, d. h. innere Hydrate, bezw. Alkoholate vorliegen. — Man kann bei den Amino- und Oxyacethydroximsäuren drei Reihen von Salzen unterscheiden: neutrale Salze, saure (immer komplexe) Salze und komplexe Alkalimetallsalze. Die  $\beta$ -Salzreihen lassen sich bei den nicht substituierten Hydroximsäuren, sowie den amidierten und hydroxylierten SS. folgendermaßen formulieren:



*Aminoacethydroximsäure*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NOH})$ , aus Hydroxylamin, Glykokoll-ester und Natriumalkoholat in absol. A.; Reinigung durch Zers. des grünen Cu-Salzes mit  $\text{H}_2\text{S}$ ; farblose, wasserklare Blättchen mit  $3\text{H}_2\text{O}$  aus konz., wss. Lsg. durch A.; F. unscharf ca. 107°; sl. in W., sonst unl. oder swl.  $\text{FeCl}_3$  gibt Kirsch-

rotfärbung. — Grünes Cuprisalz,  $\text{Cu} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , aus der S. in W. und Cupriacetat, nicht krystallinisch; wl. Löst sich in konz.  $\text{NH}_3$  blau (n. Ammoniakat); bei Ggw. von freier S. löst verd.  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NaOH}$  violett (innerkomplexes, saures Salz); durch überschüssige  $\text{NaOH}$  wird die Lsg. rot (komplexes Alkalisalz). — Saures, violettes Cu-Salz,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , violette Krystalle, von starkem Oberflächenglanz, pleochroitisch (blauviolett bis rotviolett); l. in h. W. (violett), in  $\text{NaOH}$  (rot). Verd. S. scheidet aus der wss. Lsg. das grüne Cu-Salz ab. — Saures, rotes Nickelsalz,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2$ , aus der wss. Lsg. der S. und Ni-Acetat durch verd.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{NH}_3$ ; tiefrote Krystalle. — Komplexes, gelbrotes Ni-Na-Salz,  $\text{NaNi}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus dem Na-Salz in W. durch Ni-Acetat u.  $\text{NaOH}$ ; gelbrote, rhombische Tafeln.

*Anilinoacethydroximsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus Anilinoessigsäureäthylester, Hydroxylamin und Na-Alkoholat in A. und Zers. des Na-Salzes mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; weiße Nadeln aus Essigester; F.  $126^\circ$  unter völliger Zers.; zwl. in W., leichter in A. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  Kirschrotfärbung. — Cuprisalz, grün, amorph. — *Phenylglykolydroximsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{NOH})$ , analog der vorigen S. gewonnen; farblose, rhombische Blättchen aus A.; F.  $132^\circ$ . Zerfällt in Lsg. bald (Benzaldehyd). —  $\text{Na} \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , Nadeln und Warzen aus Methylalkohol durch Lg. oder Ä. Liefert mit Essigsäure oder  $\text{CO}_2$  die S. — Das grüne Cuprisalz löst sich in  $\text{NaOH}$  violett, das Ni-Alkalisalz rotgelb. — *Phenoxyacethydroximsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{N} \cdot \text{OH})$ , aus Phenoxyessigester; farblose Blätter aus h. W. oder Essigester, F.  $114^\circ$ ; wesentlich beständiger als die vorige S.  $\text{FeCl}_3$  erzeugt in A. Rotfärbung. —  $\text{CuNa}_2(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Na-Salz, Cu-Acetat und  $\text{NaOH}$ ; wird durch Feuchtigkeit in das grüne Cuprisalz verwandelt. — Na-Salz der *Milchhydroximsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{NOH})$ , aus Milchsäureäthylester, Hydroxylamin und Na-Äthylat. Das Salz  $\text{Na} \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$  bildet Krusten und Warzen; zers. sich beim Umlösen. — Komplexes Cu-Alkalisalz der *Acethydroximsäure*,  $\text{CuNa}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , aus der S., Cu-Acetat und  $\text{NaOH}$ ; blaue Krystalle; wird durch W. in das grüne Cu-Salz übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 751—58. 8/3. [21/2.] Leipzig u. Münster i. W. Chem. Inst. d. Univ.)  
JOST.

**F. Goldschmidt und L. Weissmann**, *Über die wässerigen Lösungen der Ammoniakseifen*. (1. Mitteilung.) (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 380; C. 1912. II. 293.) Vff. untersuchten die *Viscosität und das elektrische Leitvermögen des Ammoniumsalses der Palmkernölfettsäure* in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und Temp., und den Einfluß von  $\text{NH}_3$ - und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusätzen. Das spez. Leitvermögen steigt mit der Temp. geradlinig an; die Gerade schneidet die Abszisse nicht im Nullpunkt, sondern bei positiver Konzentration. Die molare Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Konzentration zu, um sich anscheinend asymptotisch einem konstanten Endwert zu nähern. Die Viscosität wächst mit steigender Konzentration erst allmählich, dann rasch zu enormen Werten und ist bei den konzentrierteren Lsgg. außerordentlich stark von der Temp. abhängig. —  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhöht bereits in kleinen Konzentrationen die Viscosität stark, erniedrigt die Leitfähigkeit merklich und bewirkt nach Überschreitung eines Schwellenwertes die Ausscheidung saurer Seife, und zwar bei um so niedrigerer Temp., in je höherer Konzentration es angewendet wird. — Durch  $\text{NH}_3$  wird die Viscosität zunächst schwach erhöht, fällt bei weiteren Zusätzen unter den Anfangswert und steigt bei noch weiterem Zusatz schließlich zu höheren Werten an. Die Leitfähigkeit wird durch  $\text{NH}_3$ -Zusatz zunächst erhöht und nimmt dann nach Durchlaufen eines Minimums stetig ab. — Die viscositäts-erhöhende Wrkg. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird durch gleichzeitige Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  außerordentlich gesteigert. Jeder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration entspricht eine optimale Menge  $\text{NH}_3$ , nach deren Überschreitung ein starker Abfall der Vicositätswerte stattfindet;



bei den  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in großer Verdünnung enthaltenden Lsgg. wachsen die Viscositätswerte nach Durchlaufen eines Minimums bei hohen  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen. Ebenso existiert bei konstant gehaltener Menge  $\text{NH}_3$  eine optimale  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Konzentration, bei welcher die Viscosität ein Maximum erreicht. Die Eigenleitfähigkeit der Seife macht sich auch in Gemischen von extremer Viscosität bei mäßig hohem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalt noch deutlich geltend; erst bei hohen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Zusätzen findet ein Rückgang der Leitfähigkeit des Gemisches unter die Leitfähigkeit der seifenfreien ammoniakalischen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsgg. statt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 18—32. Januar 1913. [4/12. 1912.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

H. J. Taverne, *Die Einwirkung von Oxalylchlorid auf einige organische Stoffe.* Bericht über die von verschiedenen Autoren ausgeführten Arbeiten betreffend die Einw. von Oxalylchlorid auf Amine und Amide, auf CO-haltige Verbh., auf aromatische KW-stoffe und auf Mercaptane. (Chemisch Weekblad 10. 214—23. 15/3.) HENLE.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma. *Umsetzung von l-Arabinose in l-Ribose.* Versetzt man eine Lsg. von 100 g l-Arabinose in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$  mit 50 cem  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH und erwärmt 4 Stdn. auf  $70^\circ$ , so wird ein Teil der l-Arabinose in l-Ribose übergeführt. Der Beweis hierfür wurde erbracht durch Oxydation des Prod. mit Br, Behandlung der gebildeten Arabonsäure u. Ribonsäure mit Phenylhydrazin und fraktionierte Krystallisation der Phenylhydrazide aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wobei reines Ribonsäurephenylhydrazid vom F.  $164^\circ$  erhalten wurde. (Chemisch Weekblad 10. 213—14. 15/3. Amsterdam.) HENLE.

A. Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlen.* 5. *Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf sterilisierte wässerige Rohrzuckerlösungen.* (Vgl. S. 622.) Vf. zeigt, daß die durchdringenden Radiumstrahlen auch in sterilisierten Rohrzuckerlsgg. Abnahme des Drehungsvermögens und B. von S. bewirken. Jedoch ist die Abnahme des Drehungsvermögens weit geringer als in nicht sterilisierten Rohrzuckerlsgg. Die so entstehende S. dürfte sehr schwach dissoziiert sein; ihre Menge wäre aber trotzdem ausreichend zur Erklärung der beobachteten Abnahme des Drehungsvermögens durch die von ihren Wasserstoffionen bewirkte Inversion. Die bestrahlten Rohrzuckerlsgg. reduzieren Fehling'sche Lsg. Die dem Verbrauch an letzterer entsprechende Invertzuckermenge stimmt ungefähr mit der aus der Abnahme des Drehungsvermögens berechneten überein. (Monatshefte f. Chemie 34. 359—64. Febr. 1913. [31/10. 1912.\*] Wien. Inst. für Radiumforschung.) BUGGE.

Domenico Venditori, *Über die Reduktion des Nitroprussidnatriums mittels Schwefelwasserstoff.* Die in einer früheren Arbeit beschriebene Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Kaliumferricyanid (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. I. 370; C. 1906. I. 1781) hat Vf. auch auf das Nitroprussidnatrium ausgedehnt. In Fortsetzung der Verss. von ROUSSIN (Ann. Chim. et Phys. [3] 52. 285) u. PAWEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 2600) hat Vf. gasförmiges  $\text{H}_2\text{S}$  unter Vermeidung von Luftzutritt in eine auf dem Wasserbade im Sieden erhaltene 10%ig. wss. Lsg. von  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})]$  eingeleitet. Sofort schied sich ein grünlicher Nd. ab, während die Fl. eine intensiv kastanienbraune Färbung annahm. Mit fortschreitendem Einleiten wird der Nd. gelblich weiß, es scheidet sich Schwefel ab, und gleichzeitig entwickelt sich  $\text{HCN}$ . Nach Beendigung der Rk. enthielt die Flüssigkeit Natriumferrosulfür, dessen Formel übereinstimmend mit PAWEL zu  $[\text{Fe}_4(\text{NO})_2\text{S}_2]\text{Na}$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  gefunden wurde — Nadeln aus wenig W. —, und Natriumferrocyanid, dessen weder PAWEL, noch ROUSSIN Erwähnung tun. Was die Ausbeuten anbetrifft, so wurden auf 100 Teile

Nitroprussiat 13,45 Teile Nitrosulfür u. 42,3 Teile Ferrocyanid gefunden, während nach der Annahme, daß der ganze im Prussiat als (NO) enthaltene Stickstoff zur B. des Nitrosulfürs verbraucht wird, sich etwa 25 Teile Ferronitrosulfür berechnen. Also fast die Hälfte dieses Stickstoffs entweicht, vielleicht als Stickoxyd oder molekularer N. Die B. von  $\text{NH}_3$  bei der Rk. wurde nicht beobachtet. Das Verhältnis des Nitroprussiat zum Ferrocyanid beträgt annähernd 5 Mol. des ersteren auf 2 Mol. des letzteren.

Der gelbliche, unlösliche Teil nimmt sofort bei Berührung mit der Luft eine immer intensiver werdende Blaufärbung an. Entzieht man diesem den beigemengten S durch Extraktion mit  $\text{CS}_2$ , so erhält man in ziemlicher Menge (ca. 33% auf 100 Teile Nitroprussiat) ein blaues Pulver, welches Fe, Na, CN und  $\text{H}_2\text{O}$  enthält und vielleicht aus einem Gemisch einer blauen und einer grünen Substanz besteht, da man durch schwaches Erwärmen mit konz. HCl einen grünen Körper herauslösen kann, der beim Verdünnen der HCl-Lsg. mit W. wieder ausfällt, während ein blaues Pulver hinterbleibt. Jedoch könnte möglicherweise die Anwendung der konz. Säure tiefergreifende chemische Zers. bewirkt haben. Bei quantitativer Analyse weist der ursprüngliche Körper das Molekularverhältnis  $5\text{Fe} : 16\text{CN} : 3\text{Na} : 6\text{H}_2\text{O}$  auf. Es bewirkt also die Anwesenheit der einen NO-Gruppe im Mol. einen ganz anderen Verlauf der Reduktion. Jedenfalls hat Vf. im Gegensatz zu den früheren Arbeiten festgestellt, daß Natriumferrocyanid in beträchtlicher Menge gebildet wird, und daß ferner nur etwa die Hälfte des als NO im Ausgangsmaterial gebundenen N an der B. von Ferronitrosulfür teilnimmt, während der Rest auf noch nicht aufgeklärte Weise verloren geht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 162—67. 2/2. Cosenza. Chem. Lab. des Techn. Inst.)

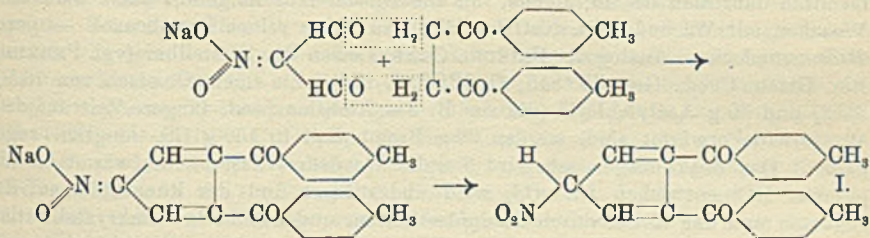
CZENSNY.

H. Schade und E. Boden, *Über die Anomalie der Harnsäurelöslichkeit (kolloide Harnsäure)*. Die von LIPOWITZ (LIEBIGS Ann. 38. 348) beobachtete Fähigkeit des Lithiumcarbonats, beim Kochen seiner wss. Lsg. mit Harnsäure ungefähr 1 Molekül aufzunehmen, worauf beim Abkühlen nach geraumer Zeit die gesamte Masse der Lsg. zu einer festen kolloiden Gallerte erstarrt, wurde auch beim LiOH, den anderen einwertigen Alkalien NaOH, KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , bei den Hydroxyden der Erdalkalien und in Spuren beim  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  konstatiert. Es gelingt auf diese Weise, sehr erhebliche Mengen Harnsäure durch Ammoniak oder Calciumhydroxyd in Lsg. zu bringen, obgleich das Ammoniumsalz und das Calciumsalz der Harnsäure praktisch wasserunlöslich sind. Ein größerer Überschub muß vermieden werden, da er leicht zur Ausfällung führt. Die ungewöhnlich lange Fortdauer des Zustandes der klaren Lsg. des gebildeten Körpers ist mit der intermediären B. einer kolloiden Ausfällungsform verknüpft. Diese läßt sich in Form einer typischen starren Gallerte erhalten durch Aussalzung mit konz. Lsgg. von Chlornatrium, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumsulfat und Natriumphosphat oder mit absol. A.; in konz. Lsgg., die mit KOH oder NaOH bereitet sind, läßt sich die Gallertbildung auch durch intensiv wirkende Kühlung mit Leitungswasser bewirken. Die anfangs völlig klare Gallerte nimmt alsbald weißliche Trübung an, schrumpft dann unter Freigabe von Lösungswasser und geht bei noch längerem Stehen in die sedimentartige, krystallinische Form des gewöhnlichen Uratniederschlages über. In Beziehung mit stark konz. Lsgg. ist jedoch die Stabilität des Kolloids eine außerordentlich große.

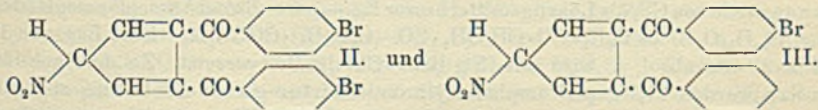
Die erhaltene Gallerte zeigt Tröpfchenstruktur, sie ist um so feintropfiger, je schneller und konz. die Ausfällung ist. Je nach der Ausfällung lassen sich alle Arten von der durchsichtigen und weißen Gallerte bis zum festen Sphärolithen erhalten. In den Kolloiden der übersättigten Harnsäurelsgg. sind Adsorptionsverb. der kolloiden Harnsäure mit dem Alkali der Lsg. anzunehmen, die eine Vorstufe der bei der krystallinischen Umformung entstehenden chemischen Verb. darstellen.

Diese Annahme findet ihre Stütze in der Unbeständigkeit der Alkalibindung durch das Kolloid und in der Darst. des Kolloids der reinen Harnsäure aus den beschriebenen Lsgg., die unter geeignet gewählten Bedingungen ermöglicht wurde. An dem erstbeschriebenen Kolloid ist der Gleichgewichtszustand, in dem sich der kolloide Anteil in der Lsg. mit den molekular-, resp. ionendispersen Anteil befindet, deutlich nachweisbar. — Am Schluß wird bewiesen, daß im Serum das Vorkommen der intermediären, kolloiden Form der Harnsäure möglich ist. Auch hier wird die intermediäre Kolloidüberladung der Lsg. durch Alkali herbeigeführt. An Stelle der bisher üblichen Unterscheidung zweier Zustandsarten der Harnsäure muß fortan eine dreigliedrige Abstufung in die Zonen der wahren Lsg., der kolloiden Phase und der Ausfällung treten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 347—80. 25/2. 1913. [8/12. 1912.] Kiel. Physikochem. Lab. d. med. Univ.-Klinik.) FÖRSTER.

William J. Hale und Lambert Thorp, *Studien in der Cyclopentadienreihe*. III. *Einige Derivate des 2,3-Dibenzoyl-5-nitrocyclopentadiens*. (Teil II: S. 796.) Die B. des Cyclopentadienringes durch Kondensation von Natriumnitromalonaldehyd und Diphenacyl verläuft viel langsamer, als wenn Acetonylacetone verwendet wird. Vf. haben jetzt die Einw. von 4,4'-Dimethyldiphenacyl, 4,4'-Dibromdiphenaldehyd und 4-Bromdiphenacyl auf Nitromalonaldehyd untersucht. Des Vergleiches wegen sind nur Verb. untersucht, deren Substituenten des Benzolkernes sich in para-Stellung befinden. Der Reaktionsverlauf bei 4,4'-Dimethyldiphenacyl ist folgender:



für 4,4'-Dibrom- und 4-Bromdiphenacyl sind die Endprodd.:



Die Herst. der Diphenacylderivate verläuft ohne Schwierigkeiten analog der Herst. des 2,3-Dibenzoyl-5-nitrocyclopentadiens, jedoch ist die Ausbeute zuweilen äußerst gering. Die Kondensation wird analog dem Diphenacyl ausgeführt. In jedem Falle hält man das gesamte Volumen proportional dem Gewicht an Nitromalonaldehyd. Die Konzentration an Na(OH) wird stets konstant gehalten. Die Temp. betrage 40°. Aus einer dem Original beigegebenen Tabelle ersieht man die genauen Ansätze u. Ausbeuten. Die Wrkg. der Methylgruppen, als para-Substituenten des Benzolringes des Diphenacyls, verlangsamt die Aktivität der Methylengruppen stark, denn die Umwandlung beträgt nur 75%. Die beiden Bromatome des 4,4'-Dibromdiphenacyls wirken noch stärker verzögernd auf die Kondensation, denn hier beträgt die Umwandlung in der gleichen Zeit (14 Tage) nur 40%. Beschleunigend auf die Rk. wirkt das Brom des Monobromdiphenacyls. Denn hier ist die Umwandlung bereits in 5 Tagen 100%ig, während dieselbe beim Diphenacyl erst in 10 Tagen 100% beträgt.

Experimenteller Teil. 4,4'-Dimethyldiphenacyl,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot$

$\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Wird in etwas abgeänderter Weise nach LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 312. 115; C. 1900. II. 571) erhalten. 150 g Toluol u. 25 g Succinylchlorid werden mit 25 g  $\text{AlCl}_3$  versetzt und 1 Stde. auf  $50^\circ$  erwärmt. Nach Zusatz von W. wird das überschüssige Toluol mit Wasserdampf abgetrieben. Der teerige Rückstand wird mit 2%ig.  $\text{NaOH}$  behandelt und der unl. Anteil in h. A. gelöst und daraus krystallisiert. — *2,3-Diparatoluyl-5-nitrocyclopentadien*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$  (I). Zu einer Lsg. die  $\frac{1}{2}$  g  $\text{NaOH}$ , 1 g Natriumnitromalonaldehyd, 15 ccm W. u. 45 ccm A. enthält, werden 1,6 g *4,4'-Dimethyldiphenacyl* gegeben und 14 Tage bei  $40^\circ$  stehen gelassen. Die tiefrote Lsg. wird filtriert und nach der Verdünnung mit W. mit  $\text{HCl}$  angesäuert. In 75%ig. Ausbeute resultiert das Cyclopentadien. Aus Essigester schöne, gelbe Prismen, die sich bei  $243\text{--}244^\circ$  zersetzen. Unl. in W., swl. in Eg. und Aceton, wl. in Bzl., Chlf. und Essigester, ll. in A. und Ä. — *Silbersalz*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NAg} = \text{C}_5\text{H}_5(\text{NO} \cdot \text{OAg})(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2$ . Das Cyclopentadien wird in 10%ig.  $\text{NH}_4(\text{OH})$  gelöst und nach Entfernung des überschüssigen  $\text{NH}_3$  durch Erwärmen mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt. Gelbes, in W. wl. Salz. Bei  $200^\circ$  tritt explosionsartige Zers. ein. — *Monoxim*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_5\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NOH})$ . Gelber, flockiger Nd. aus A. Zers.-Punkt  $150\text{--}151^\circ$ . Unl. in W., swl. in Lg., wl. in A., ll. in Ä., Bzl. und Chlf. — *Brombenzol*. Vff. erhalten Brombenzol in  $80\text{--}85\%$ ig. Ausbeute nach folgendem Verf.: 200 ccm Bzl. und 4 g Eisendraht gibt man in einen  $\frac{1}{2}$  l-Kolben und läßt langsam 100 ccm Brom einfließen. Die Temp. darf  $40^\circ$  nicht übersteigen. Das Gemisch läßt man bei  $40^\circ$  stehen, bis die B. von  $\text{HBr}$  aufgehört hat. Nach dem Waschen mit W. und verd.  $\text{NaOH}$  erhält man 240 g reines Brombenzol. — *para-Bromacetophenon*. Analog der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. herstellbar (vgl. PERRIER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 815; C. 1900. I. 950). Zu einem Gemisch von 76,5 g  $\text{AlCl}_3$  und 50 g Acetylchlorid (die zur B. des Additionsprod. längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt sind) werden 90 g Brombenzol in 150 g  $\text{CS}_2$  langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt bis die gesamte  $\text{HCl}$  entwichen ist.  $\text{CS}_2$  wird abdestilliert und der Rückstand auf Eis gegossen und das Keton durch Dampfdestillation und nachherige Umkrystallisation aus verd. A. gereinigt. Farblose Krystalle. — *para-Bromphenacylbromid* wird nach COLLET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 68; C. 99. I. 525) hergestellt, nur verwendet man an Stelle von  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel besser Eg. — *para-Bromphenocylbenzoylacetessigester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Eine Lsg. von 1,8 g Na in 35 ccm absol. A. wird mit 15 g Benzoylessigester versetzt. Zu dem gebildeten Na-Salz werden 21,7 g p-Bromphenacylbromid unter guter Kühlung zugegeben. Die Rk. wird durch Erwärmung ( $\frac{1}{4}$  Stde.) auf dem Wasserbade vervollständigt. Nach dem Abkühlen wird in W. gegossen und der Ester abfiltriert. Mehrfach aus A. umkrystallisiert, farblose Nadeln vom F.  $81^\circ$ . Unl. in W., wl. in A., Ä., Eg, ll. in  $\text{CS}_2$ , Essigester, Aceton, Chlf. u. Bzl. — *para-Bromdiphenacyl*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ . Durch Verseifung des vorstehenden Esters mit verd. Alkali erhalten. Weiße Platten von perlmutterartigem Glanz. F.  $116^\circ$ . Unl. in W., wl. in Lg., l. in A. u. Ä., ll. in Bzl., Chlf., Eg. u. Essigester. — *2-para-Brombenzoyl-3-benzoyl-5-nitrocyclopentadien*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NBr} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \cdot (\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br})$  (III). Zu einer Lsg. von  $\frac{1}{2}$  g (2 Mol.)  $\text{NaOH}$  und 1 g Natriumnitromalonaldehyd in 45 ccm A. und 15 ccm W. werden 2 g para-Bromdiphenacyl bei  $40^\circ$  zugegeben. Nach 5 Tagen ist die Rk. beendet. Nach dem Verdünnen mit W. wird mit  $\text{HCl}$  angesäuert. Das erhaltene Cyclopentadien wird aus Bzl. umkrystallisiert. Es resultieren kleine, gelbe Prismen, die sich bei  $240\text{--}241^\circ$  zersetzen. Praktisch unl. in W., Lg. oder Eg., swl. in A. und Ä., wl. in Aceton,  $\text{CCl}_4$  und Essigester, l. in Chlf. und Bzl.

*para-Brombenzoesäure*. Eine gute Ausbeute wird nach folgendem Verf. erhalten:

1500 cem W., 66 g p-Bromtoluol u. 55 g Permanganat ( $\frac{1}{3}$  der benötigten 165 g, die 30% Überschuß darstellen) werden erwärmt. Nach 2—3-stdg. Kochen, wenn alles Permanganat verbraucht ist, wird das zweite Drittel zugegeben, u. nachdem auch dieses reduziert ist, wird der Rest hinzugefügt. Durch Dest. mit Wasserdampf wird das nicht in Rk. getretene Bromtoluol abgetrieben. Aus der vom  $MnO_2$  getrennten Fl. wird die S. nach dem Einengen mit HCl ausgefällt. — *para-Brombenzoylchlorid*. 35 g p-Brombenzoesäure werden im  $\frac{1}{2}$  l-Kolben mit der äquivalenten Menge  $PCl_5$  durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Rk. gebracht.  $Kp_{760}$  136—138°. — *Natriumsalz des para-Brombenzoylacetessigesters*,  $C_{13}H_{12}O_4NaBr = CH_3 \cdot C(ONa) : C \cdot (-CO \cdot C_6H_4Br) \cdot COOC_2H_5$ . Herst. nach CLAISEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 651), nur wird an Stelle von Benzoylchlorid, p-Brombenzoylchlorid verwendet. Das Verf. ist folgendes: 9,15 g Na (2 Mol.) werden in 150 cem absol. A. gelöst; 25,8 g (1 Mol.) Acetessigester werden in der Hälfte gelöst u. dazu langsam 200 cem einer Auflösung von 42,8 g p-Brombenzoylchlorid (1 Mol.) in 400 cem Ä. gegeben. Die Temp. wird auf 5° gehalten und das Reaktionsgemisch gut gerührt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen werden 37,5 cem der Natriumäthylatlsg. hinzugefügt und 100 cem der Chloridlsg. in Ä., wiederum nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wird die Hälfte der zweiten Portion hinzugefügt, nach Verlauf einer weiteren halben Stunde wiederum die Hälfte u. dann nach gleichem Zeitraum der Rest. Das Reaktionsgemisch bleibt 24 Stdn. in der Kälte stehen zur völligen Ausscheidung des gelben Na-Salzes. Das Salz ist in W. swl. — *p-Brombenzoylessigester*,  $C_{11}H_{11}O_3Br = BrC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ . Durch Erwärmen des Na-Salzes des p-Brombenzoylacetessigesters mit verd. Ammoniak auf 40—45° für  $\frac{1}{2}$  Stde. Schwach gelbes Öl, schwerer als W. von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. In sehr verd. Lsgg. erhält man mit  $FeCl_3$  eine tiefrote Färbung. Eine Dest. des Esters ist nicht möglich, es tritt sogar im Vakuum bei 5 mm Zers. ein. — *p-Bromphenacyl-p-brombenzoylessigsäureäthylester*,  $C_{16}H_{16}O_4Br_2 = BrC_6H_4 \cdot CO \cdot CH(-CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br) \cdot COOC_2H_5$ . Zu einer Lsg. von 1 Mol. (1,7 g) Na in 35 cem absol. A. werden 20 g p-Brombenzoylessigester gegeben. Das abgekühlte Na-Salz wird mit 20,6 g (1 Mol.) p-Bromphenacylbromid (COLLET, l. c.) versetzt, und die Rk. durch gelindes Erwärmen vervollständigt. Der Ester resultiert als dunkles, zähes Öl, welches, nachdem es mit einigen Tropfen A. gut durchgerührt ist, zu einer gelben Krystallmasse erstarrt, nach mehreren Umkrystallisationen aus verd. A. erhält man kleine, farblose Prismen vom F. 75°. Unl. in W., swl. in Lg., wl. in Eg. und A., l. in Ä., Chlf., Aceton, Bzl.,  $CCl_4$  und Essigester. — *4,4'-Dibromdiphenacyl*,  $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = BrC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . Durch Verseifen des p-Bromphenacyl-p-brombenzoylessigesters erhalten. Aus Bzl. oder Eg., farblose, glänzende Platten vom F. 182°. Unl. in W., fast unl. in Lg., swl. in A. und Ä., wl. in Bzl., Eg., Aceton und Essigester, l. in Chlf. — *2,3-Dibrombenzoyl-5-nitrocyclopentadien*,  $C_{10}H_{11}O_4NBr_2 = C_6H_3(NO_2)(CO \cdot C_6H_4Br)_2$  (II.). In einem Gemisch von 36 cem A., 12 cem W. werden 0,4 g (2 Mol.) NaOH und 0,8 g Natriumnitromalonaldehyd gelöst und 2 g 4,4'-Dibromdiphenacyl zugegeben. Nach 14-tägigem Stehen bei 40° sind 40% umgewandelt. Die durch Filtration von nicht in Rk. getretenem Diketon befreite Lsg. ist tiefrot. Durch Ansäuern resultiert das gelbe Cyclopentadien. Aus Lg. + Bzl. Zersetzungspunkt 230—232°. Unl. in W., swl. in Ä., A. und Lg., ll. in Bzl., Chlf. und Essigester. Es werden l. Alkalisalze und ein unl. Ag-Salz gebildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 262—72. März. [18/1.] Ann Arbor. Michigan. Chem. Lab. of the Univ.)

STEINHORST.

Geoffrey Martin, *Dibenzyl- und Diphenylsilicole und -silicone*. Vf. weist nach, daß KIPPINGS Resultate (S. 701) nicht wesentlich von seinen eigenen abweichen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 119—24. Januar.)

FRANZ.

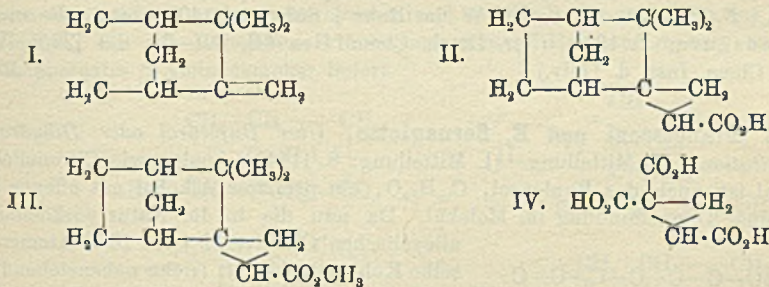
O. A. Oesterle, *Über organische Arsenverbindungen*. Sammelreferat der neueren Arbeiten über genannte Verbb. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 145 bis 149. 15/3. 161—66. 22/3. 1913. [13/12. 1912.\*] Vortrag vor d. Kant. Bernischen Apothekerverein.) GRIMME.

Paul Sabatier und M. Murat, *Direkte Hydrierung der Hydrozimtsäureester: Darstellung der  $\beta$ -Cyclohexylpropionsäure*. (Forts. von S. 1194.) Die Hydrozimtsäureester lassen sich in Ggw. von H und aktivem Ni bei 170—185° glatt zu den entsprechenden  $\beta$ -Cyclohexylpropionsäureestern hydrieren. Bei 200° tritt eine Zers. der Hydrozimtsäureester in S. und Alkohol ein. — Cyclohexylpropionsäuremethyl- ester,  $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ , Kp. 222—224° (korr.), D.<sup>0</sup> 0,9705, D.<sup>16</sup> 0,9603,  $n_D^{16} = 1,453$ , Mol.-Refr. 47,81, ber. 47,89. — Cyclohexylpropionsäureäthylester, Kp. 231° (korr.), D.<sup>0</sup> 0,9512, D.<sup>17</sup> 0,9383,  $n_D^{17} = 1,452$ , Mol.-Refr. 52,7, ber. 52,5. Cyclohexylpropionsäurepropylester, Kp. 251—252° (korr.), D.<sup>0</sup> 0,9467, D.<sup>15</sup> 0,9322,  $n_D^{15} = 1,455$ , Mol.-Refr. 57,3, ber. 57,1. — Cyclohexylpropionsäureisobutylester, Kp. 260° (korr.), D.<sup>0</sup> 0,9368, D.<sup>15</sup> 0,9281,  $n_D^{15} = 1,456$ , Mol.-Refr. 61,9, ber. 61,7. — Cyclohexylpropionsäure, erhalten durch Verseifung der obigen Ester mittels alkoh. Kalilauge, farblose Fl. von eigenartigem, wenig angenehmem Geruch, Kp. 268° (korr.), erstarrt in Eis zu weißen Krystallen vom F. 6°, D.<sup>16</sup> 1,0069,  $n_D^{16} = 1,470$ , Mol.-Refr. 43,22, ber. 43,13. — Cyclohexylpropionamid,  $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ , aus dem Methylester und  $NH_3$ , durchscheinende, rechtwinklige Krystalle, F. 123°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 751—53. [10/3.\*]) DÜSTERBEHN.

John B. Ekeley und Stiles Clinton, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Benzalanthranilsäuren*. Teil II. (Teil I: EKELEY, DEAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 161; C. 1912. I. 1027.) Vff. beschreiben eine Reihe von Benzalanthranilsäuren, erhalten aus Protocatechuyll-, Bromsalicyll-, o-Nitrobenz-, o-Methoxysalicyll-, Resorcyll- und p-Diaminobenzaldehyd, sowie deren Oxazine. Der Reaktionsverlauf ist gleich dem im I. Teil (l. c.) erläuterten. — Protocatechual-anthranilsäure,  $C_{14}H_{11}O_4N$ . Aus molekularen Mengen von Anthranilsäure u. Protocatechuyllaldehyd in konz., alkoh. Lsg. Das Reaktionsgemisch muß gut gekühlt werden. Orangerote Krystalle aus A. F. 204°. — 3,4-Dihydroxyphenylacetketodihydrobenzomethoxazin,  $C_{16}H_{13}O_5N$ . Durch Erhitzen der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid für 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Die überschüssige Essigsäure wird auf dem Wasserbade abdestilliert und das Oxazin aus dem Rückstand auskrystallisieren gelassen. Aus Methylalkohol farblose Nadeln. F. 121°. L. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Bromsalicyllanthranilsäure,  $C_{14}H_{11}O_5NBr$ . Aus molekularen Mengen von Bromsalicyllaldehyd und Anthranilsäure in alkoh. Lsg. unter Köhlen. Aus A. gelbe Nadeln. F. 193°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln l. — 2,4-Hydroxybromphenylacetketodihydrobenzomethoxazin,  $C_{16}H_{13}O_4NBr$ . Durch Kochen der vorstehenden S. mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade für mehrere Stdn. Aus Methylalkohol farblose, hexagonale Pyramiden. F. 170°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln l. — o-Nitrobenzalanthranilsäure,  $C_{14}H_{11}O_4N_2$ . Durch Kochen von o-Nitrobenzaldehyd und einer äquivalenten Menge Anthranilsäure in benzolischer Lsg. für 2 Tage auf dem Wasserbade. Strohgelbe Nadeln, die sich am Licht schnell braun färben. F. 67°. — o-Nitrophenylacetketodihydrobenzomethoxazin,  $C_{16}H_{13}O_5N_2$ . Durch Acetylieren der vorstehenden S. erhalten. Aus Methylalkohol sehr hellgelbe Nadeln. F. 167,5°. — o-Methoxybenzalanthranilsäure,  $C_{15}H_{13}O_5N$ . Aus molekularen Mengen des Methyläthers des Salicyllaldehyds u. Anthranilsäure, die man in alkoh. Lsg. unter sehr guter Kühlung aufeinander einwirken läßt. Aus A. gelbe Krystalle. F. 122°. — o-Methoxyphenylacetketodihydro-

benzmethoxazin,  $C_{17}H_{15}O_4N$ . Durch Acetylieren der vorstehenden Verb. Hellgelbe Prismen, aus Methylalkohol. F. 165°. — *Resorcalanthranilsäure*,  $C_{14}H_{11}O_4N$ . Aus molekularen Mengen von Resoreylaldehyd und Anthranilsäure in alkoh. Lsg. Aus A. gelbe Nadeln. F. nicht scharf, bei 150° tritt unter Zers. Farbenänderung ein. — *1,3-Dihydroxyphenylacetodihydrobenzmethoxazin*,  $C_{16}H_{13}O_4N$ . Durch Acetylieren der vorstehenden S. herstellbar. Aus Methylalkohol farblose Krystalle. F. 192°. — *p-Dimethylaminobenzalanthranilsäure*,  $C_{16}H_{16}O_3N_2$ . Herstellbar in einer abgekühlten alkoh. Lsg. aus molekularen Mengen von p-Dimethylaminobenzaldehyd u. Anthranilsäure. Aus A. leuchtendrote Nadeln. F. 176°. — *p-Dimethylaminophenylacetodihydrobenzmethoxazin*,  $C_{18}H_{18}O_3N_2$ . Durch Acetylierung der vorstehenden S. Aus Xylol dunkelgelbe Krystalle. F. 162°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 282—84. März. [20/1.] Boulder, Colorado. Chem. Lab. d. Univ.) STEINHORST.

Eduard Buchner und Wilhelm Weigand, *Zur Konstitution des Camphens*. Wenn dem Camphen die Formel mit einer semicyclischen Doppelbindung (I.) zukommt, so ist zu erwarten, daß es mit Diazoessigester unter  $N_2$ -Entw. den Ester einer Spirancarbonsäure (III.) liefert, der dann beim oxydativen Abbau schließlich zur 1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure (IV.) führen müßte. In der Tat hat sich ergeben, daß beim Erhitzen von Diazoessigester mit Camphen in Ggw. von Cu-Pulver unter  $N_2$ -Entw. (nach dem Verseifen) 2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropan-carbonsäure (II.) entsteht, die bei energischer Oxydation schließlich die 1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure (IV.) ergab. Eine Entstehung des Kohlenstoffdreiringes erst während der Oxydation, ist nicht anzunehmen, desgleichen nicht eine Umlagerung des Camphens durch das Erhitzen. Somit darf die semicyclische Formel des Camphens als auf chemischem Wege einwandfrei erwiesen gelten. — In der Einw. von *Diazoessigester* auf ringförmige Körper mit semicyclischer Bindung scheint ein bequemer Weg zur *Synthese von Spiranen* gewiesen zu sein.



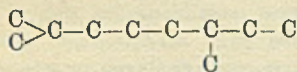
Das verwendete *Camphen* zeigte: F. 44—45°;  $Kp_{745}$  156—157°;  $[\alpha]_D^{20} = +62,59$  (4,0939 g in Bzl. zu 25 cem gel.). Zur Kondensation erhitzt man Camphen und Cu-Pulver auf 160—165° u. läßt aus einem kleinen Tropftrichter ein Gemisch von *Diazoessigsäuremethylester* u. Camphen hinzutropfen. Der entstandene *2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropan-carbonsäuremethylester* (III.) bildet ein farbloses Öl von camphenähnlichem Geruch;  $Kp_{14}$  126°; beständig gegen  $KMnO_4$ ;  $D_{18,5}^{18,5}$  1,0268;  $n_D^{18,5} = 1,48567$ . Bleibt bei 10-stdg. Erhitzen auf 250° in  $CO_2$ -Atmosphäre fast unverändert. — Verwendet man bei der Kondensation *Diazoessigsäureäthylester*, so entsteht das Äthylesterkondensationsprod. vom  $Kp_{14}$  128—136°. — Durch 6-stdg. Erhitzen des Esters (III.) mit 25%ig. methylalkoh. KOH erfolgt Verseifung zur *2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropan-carbonsäure*,  $C_{11}H_{17} \cdot CO_2H$  (II.). Zur Reinigung überführt man mittels  $PCl_5$  in das Chlorid, dann in das Amid und verseift dieses durch sd., 30%ig.  $H_2SO_4$ ; kleine, farblose Nadeln (aus 30%ig. A.); F. 108°; swl. in W., l. in den meisten organischen Mitteln. — Ca-, Ba-, Pb- und Ag-

Salz,  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2$ , aus der Lsg. des  $\text{NH}_4$ -Salzes durch die betreffenden Metallsalzlsgg.; farblose, auch in kochendem W. unl. Ndd. — *Amid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}$ , aus dem Chlorid durch konz., wss.  $\text{NH}_3$ ; schimmernde, farblose Blättchen aus stark verd. A.; F. 124°.

*2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropylamin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2$ ; man behandelt das Amid mit Natriumhypobromitlsg., erwärmt, treibt mit überhitztem Wasserdampf über, übersättigt mit HCl und setzt mit NaOH die Base in Freiheit. — Chlorhydrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NCl}$ , aus der äth. Lsg. durch trockenes HCl; weiße, glänzende Blättchen, die sich beim Liegen an der Luft allmählich gelb färben, ohne zu zerfließen; schm. bei 253° unter Zers. und vorheriger Braunfärbung. — Goldsalz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , durch Zusatz von Aurichloridlsg. zur wss. Lsg. des Chlorhydrats; gelber Ndd.; Krystalle aus h., verd. HCl; beginnt bei 120° sich dunkel zu färben, wird bei 155° schwarz und schm. bei 160°. Zerfällt beim Behandeln mit h. W. —  $(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , goldglänzende Prismen aus h. HCl; zers. sich ohne vorangehende Verfärbung bei 237°; unl. in k. W.; wird durch h. W. teilweise zers. — Pikrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3$ , aus dem Chlorhydrat und Pikrinsäure; Krystalle aus h. W.; F. 201° unter vorherigem Erweichen; ll. in A. — *2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropanmethylo*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ; behandelt man Verb. III. in alkoh. Lsg. mit Na, so gelingt es glatt, den Ester zum Alkohol zu reduzieren; farblose, dicke Fl.; Kp.<sub>12</sub> 129°; Geruch camphenähnlich; D.<sub>4</sub><sup>10</sup> 0,9972;  $[\alpha]_D^{20} = +26,79^\circ$  (0,374 g in A. zu 25 cem gel.);  $n_D^{10} = 1,50205$ . — *Phenylurethan*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ , glänzende Nadelchen aus Essigester; F. 234°. — Zum Schluß beschreiben Vf. den oxydativen Abbau der 2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropanearbonsäure. Die in W. aufgeschlämmte S. wird in der Wärme mit einer 4%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt; es konnte *1,1,2-Cyclopropantricarbonsäure* (IV.) isoliert werden; Krystalle aus W.; schm. bei 180°, zeigt bei 184° Gasentw. Liefert beim Erhitzen bis 280° schließlich *cis-1,2-Cyclopropanedicarbonsäureanhydrid*,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ ; glänzende Prismen aus Ä.; F. 58–59°. Gibt, mit W. im Rohr 1 Stde. auf 140° erhitzt, die *cis-Dicarbonsäure*; F. 137°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 759–68. 8/3. [22/2.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

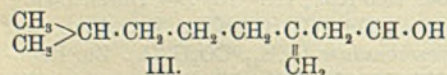
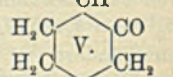
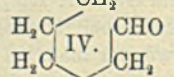
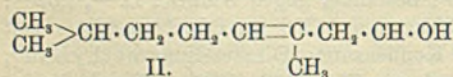
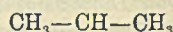
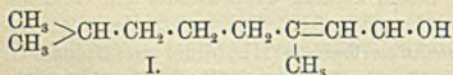
JOST.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Über Bupleurol oder Dihydroneol. Konstitution*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung: S. 1114.) Analog wie Citronellol und Androl ist auch das Bupleurol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ , ein primärer Alkohol mit offener Kette und einer Doppelbindung im Molekül. Da nun die in der Natur vorkommenden



alicyclischen Olefinverb. mit 10 C-Atomen dasselbe Kohlenstoffskelett (siehe nebenstehend) aufweisen, kann man dieses auch im Bupleurol annehmen. Da diese Verb. im Gegensatz zum

Citronellol u. Androl inaktiv ist, also kein asymmetrisches C-Atom besitzen kann,



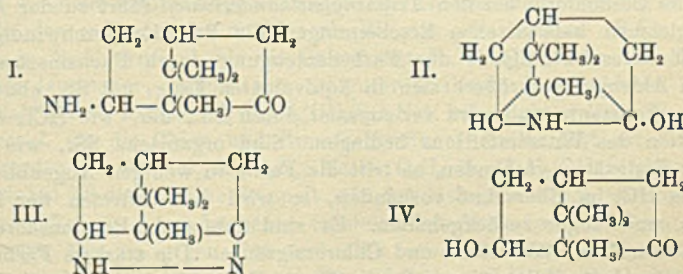
ergeben sich für seine Konstitution 3 Möglichkeiten (I., II. u. III.). Vf. nimmt an, daß in den Pflanzen der synthetische Aufbau der ätherischen Öle in der Weise



erfolge, daß aus den Kohlenhydraten primär die aliphatischen Olefnalkohole mit 10 C-Atomen entstünden, aus denen dann sekundär durch Anlagerung und Abspaltung der Elemente des Wassers nach denselben Regeln, wie sie bei allen anderen chemischen Rkk. zutreffen, die cyclischen Terpeneole und weiterhin die Terpene gebildet würden, so daß man annehmen kann, daß die in einem ätherischen Öl gleichzeitig nebeneinander vorkommenden Bestandteile zueinander in genetischer Beziehung stehen müssen.

Da nun der Hauptbestandteil des ätherischen Öls aus *Bupleurum fruticosum* das  $\beta$ -Phellandren ist, so kann man, wenn die eingangs ausgesprochene Vermutung richtig ist, annehmen, daß dieses Terpen aus dem Alkohol hervorgegangen ist. Demgemäß müßte dem Bupleurol Formel III. zukommen, da nur diese den Übergang vom Bupleurol in  $\beta$ -Phellandren restlos erklärt. Demnach würden von den Oxydationsprodd. des Bupleurols dem Aldehyd (*Bupleural*) Formel IV. u. dem cyclischen *Keton* Formel V. zuzuerteilen sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 148—54. 2/2. Cagliari. Allg. Chem. Inst. d. Kgl. Univ.) CZENSNY.

Martin Onslow Forster und Hubert Arthur Harry Howard, *Studien in der Camphanreihe*. Teil XXXIII. *Konstitution von Tiemanns Isoaminocampher*. (Teil XXXII: Journ. Chem. Soc. London 101. 1340; C. 1912. II. 1453.) Isoaminocampher (TIEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 321; C. 97. I. 600) ist  $\beta$ -Aminocampher (I.), denn er kann direkt aus  $\beta$ -Bromcampher dargestellt werden; seine B. aus Campheroxim u. HJ nach TIEMANN muß in derselben Weise erklärt werden, wie die Umwandlung von Oxycampher in  $\beta$ -Halogenampher (Journ. Chem. Soc. London 81. 264; C. 1902. I. 809), nämlich durch die Annahme, daß durch die Annäherung der  $\beta$ -Stellung an das Ketonkohlenstoffatom die B. eines Zwischenprod. ermöglicht wird; im vorliegenden Falle würde es ein Cycloiminooxycamphan (II.) sein, das leicht in  $\beta$ -Aminocampher übergeht oder aus diesem entsteht. Man kann nun aus  $\beta$ -Aminocampherhydrochlorid eine Verb. der gesuchten Zus.  $C_{10}H_{17}ON$  erhalten, die mit Halogenen wie Oxycampher  $\beta$ -Halogenampher, mit HJ wie Campheroxim  $\beta$ -Aminocampher liefert.



Experimentelles. Bei der Darst. von  $\beta$ -Aminocampher nach TIEMANN verwandelt man am besten das Campheroxim mittels HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) in Campherolensäurenitril u. dieses mittels HJ (D. 1,96) in  $\beta$ -Aminocampher; letzteren erhält man auch aus 1 g  $\beta$ -Bromcampher bei 3-stg. Erhitzen mit 20 cem alkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $170^\circ$ . — Bei dem Vers., das Benzolsulfoderivat durch Schütteln der alkal. Lsg. mit Benzolsulfochlorid herzustellen, entsteht  $\alpha$ -Campherolensäureamid, F.  $130^\circ$ , während beim Erwärmen der wss. Lsg. des Hydrochlorids  $\beta$ -Campherolensäureamid gebildet wird. — *p*-Toluolsulfo- $\beta$ -aminocampher,  $C_{17}H_{23}O_3NS$ , aus  $\beta$ -Aminocampher in Ä. und *p*-Toluolsulfochlorid, gelbliche Nadeln aus Bzl. + PAe., F.  $115^\circ$  (Zers.), opt. inakt.; wird durch w. Alkali hydrolysiert, durch 3-stdg. Kochen mit W. in Dihydrocampherolensäurelacton verwandelt. — Letzteres entsteht auch bei Einw. von

Hydrazinacetat auf  $\beta$ -Aminocampher; bei dieser Rk. dürfte auch unter Ersatz von  $\text{NH}_2$  durch  $\text{OH}$   $\beta$ -Oxycampherhydrazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , entstehen, das sich aber unter Abspaltung von W. im Exsiccator in Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (III.), F.  $178^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +31,1^\circ$  (0,2680 g in 25 ccm Lsg. in Chlf.), verwandelt. — Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$  (II.), Cycloiminooxycamphan, aus 5 g  $\beta$ -Aminocampherhydrochlorid bei  $180^\circ$  und 30 mm, farblose Nadeln aus W., F.  $71^\circ$ , verwandelt sich in einigen Tagen im Exsiccator in  $\beta$ -Campholensäureamid, das auch bei Einw. von Benzoylchlorid und Pyridin entsteht, während Benzoylchlorid und Alkali  $\alpha$ -Campholensäureamid entstehen lassen; liefert mit Brom in Eg. in Ggw. von Natriumacetat  $\beta$ -Bromcampher, F.  $78^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +16,2^\circ$  ( $p = 4$  in Chlf.); die Aktivität der Br-Verb. ist bemerkenswert, da  $\beta$ -Aminocampher wohl durch zufällige innere Compensation opt.-inakt. ist; analog erhält man  $\beta$ -Chlorcampher.

Bei Einw. von Semicarbazid auf  $\beta$ -Aminocampher in W. entstehen  $\beta$ -Oxycampher- $\alpha$ -semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ , Tafeln aus Bzl. + PAe., F.  $162^\circ$ , ll. in Bzl., A., opt.-inakt., u.  $\beta$ -Oxycampher- $\beta$ -semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ , weißes Krystallpulver aus PAe., F.  $145^\circ$  (unter Umwandlung in das  $\alpha$ -Semicarbazon), die mittels PAe. getrennt werden. Durch w. verd. HCl wird das  $\alpha$ -Semicarbazon in Dihydrocampholensäurelacton, F.  $30^\circ$ , verwandelt; durch Erhitzen von 5 g  $\alpha$ -Form mit 5 g Oxalsäure in 25 ccm W. erhält man aber ein Öl, sehr wahrscheinlich  $\beta$ -Oxycampher (IV.), das sehr leicht in Dihydrocampholensäurelacton übergeht u. mit alkoh. Hydroxylaminacetat das von TIEMANN aus  $\beta$ -Aminocampher erhaltene Oxim, F.  $165^\circ$ , liefert. — Ein Vers.,  $\beta$ -Oxycampher aus Oxycamphen und HOCl darzustellen, ergab  $\beta$ -Chlorcampher. (Journ. Chem. Soc. London 103. 63—70. Januar. London. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

H. C. Biddle, *Farbänderungen der Triphenylmethanfarbstoffe, beeinflusst durch Wasserstoffionenkonzentrationen von Säuren verschiedener Dissoziationskonstanten.* Teil III. *Katalysen mit schwachen Säuren.* (Teil II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 526; C. 1912. II. 1657.) Die Ähnlichkeit der molekularen Umlagerung von Cinchonin und Chinin in Cinchotoxin u. Chinotoxin u. der Umlagerung einer Benzolform in eine Chinonform bei den Triphenylmethanderivaten führt zu der Annahme, daß die gleichen katalytischen Erscheinungen die Reaktionsgeschwindigkeit bedingen. Die Geschwindigkeit der Farbenerzeugung durch Fuchsinchwefelsäure mit einem Aldehyd vergrößert sich in äquivalenten Lsgg. mit SS. abnehmender Dissoziationskonstante und wird verlangsamt durch SS., die, wie HCl, eine hohe Konzentration des Wasserstoffions bedingen. Sind organische SS., wie Propionsäure oder Essigsäure vorhanden, so tritt die Farbe in wenigen Augenblicken auf. Ist dagegen HCl im Überschuß vorhanden, so wird das Auftreten der Farbe oft um 1 Stde. und länger zurückgehalten. Es sind untersucht Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure und Chloressigsäure. Die stärkste Färbung wird mit der am wenigsten dissoziierten S., in diesem Falle Propionsäure, erhalten. Für die quantitativen Unterss. sind STAMMERSche Colorimeter verwendet. Die Geschwindigkeit der katalytischen Rk. scheint sich ferner mit der Molekularkonzentration der organischen S. zu vergrößern, was bei Essigsäure beobachtet ist. Die Geschwindigkeit, mit der die Rosanilincarbinolbase in den Chinonfarbstoff umgewandelt wird, nähert sich einem Gleichgewichtszustand zwischen der Benzol- u. der Chinonform bei Ggw. eines beträchtlichen Überschusses an S. und steigt mit abnehmender Dissoziationskonstante der verwendeten S. Das Verhältnis der beiden Formen zueinander hängt von der Wasserstoffionenkonzentration der verwendeten S. ab. Das Verhalten von Methylviolett gegen Essigsäure und Chloressigsäure ist vom Vf. eingehend untersucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 273—81. März. [9/1.] Berkeley, Californien. Organ.-chem. Lab. der Univ.)

STEINHORST.

S. Weber, *Über Halogensubstitutionsprodukte der Azofarbstoffe*. Vf. hat die Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsprodd. einiger Azokombinationen mit Naphthol- und Aminonaphtholsulfosäuren dargestellt und den Einfluß von Art, Stellung und Zahl der eingetretenen Halogenatome auf Nuance und sonstige Eigenschaften der Farbstoffe studiert. Ausgangsprodd. waren die o-, m- und p-Isomeren von Chlor-, Brom- und Jodanilin, ferner Dibromanilin, andererseits  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -sulfosäure,  $\alpha$ -Naphthol-2,8-disulfosäure und  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_1$ -naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure. Verss. zur Darst. trihalogensubstituierter Azofarbstoffe scheiterten an der schlechten Ausbeute an Diazoverb. und dem trägen Verlauf der Kupplungsgrk. Sämtliche Kupplungen wurden in alkal. Lsg. vorgenommen. — Die halogensubstituierten Farbstoffe zeigen mit steigendem Atomgewicht des Halogens tiefer werdende Nuancen, egalisieren besser als die nicht substituierten, besitzen größere Licht- und Waschechtheit und bedeutend größeres Färbvermögen. Die Nuancen werden auch durch die Stellung der Halogene stark beeinflußt. Die o-Halogenfarbstoffe sind rot-, die m-Farbstoffe gelbstichig, die p-Farbstoffe am blaustichigsten. Gegenüber den m-Farbstoffen sind die o- und p-Farbstoffe farbstärker, licht- und waschechter und egalisieren besser; andererseits zeigen die Brom- und Jodfarbstoffe im Vergleich mit den Chlorfarbstoffen höhere Färbekraft und viel größeres Egalisierungsvermögen. — Die exakte Nuancenbest. der im schwefelsauren Glaubersalzbad auf Wolle hergestellten Färbungen erfolgte mit dem App. von KALLAB.

*o-Chloranilinazo- $\beta$ -naphthol- $\gamma$ -sulfosäure*,  $C_{16}H_{10}O_4N_2ClSNa = Cl \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$ , aus diazotiertem o-Chloranilin mit  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -sulfosäure in sodaalkal. Lsg. in nahezu theoretischer Ausbeute; orange gelbes, feines Pulver, ll. in W., wl. in A. u. Ä. — *m-Chloranilinazo- $\beta$ -naphthol- $\gamma$ -sulfosäure*, von hellerer Färbung wie der o-Farbstoff, zeigt sonst analoge Eigenschaften. Letzteres ist auch bei dem dunkleren *p-Chloranilin*farbstoff der Fall. — o-Bromanilin ist ebenso rasch und gut diazotierbar wie die Chloraniline, und der Diazokörper kuppelt rasch, aber doch etwas träger als die Diazochlorbenzole. Man erhält in guter Ausbeute *o-Bromanilinazo- $\beta$ -naphthol- $\gamma$ -sulfosäure*,  $C_{16}H_{10}N_2O_4BrSNa = Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$ ; orange gelb, dunkler als die Chlorfarbstoffe, von nahezu gleicher Löslichkeit. — m- u. p-Bromanilin kuppeln träger; die Nuance des *m-Farbstoffes* ist etwas lichter, die des *p-Farbstoffes* dunkler als die des o-Farbstoffes. Beide sind l. in W., in A. u. Ä. schwerer l. als die Chlorfarbstoffe. — Die Jodaniline diazotieren und kuppeln langsamer, liefern aber in guter Ausbeute die dunkleren *Farbstoffe*  $C_{16}H_{10}O_4N_2JSNa = J \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$ ; rote Pulver, ll. in W., in A. u. Ä. schwerer l. als die Chlor- und Bromfarbstoffe. — Anilin gibt mit  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -sulfosäure den *Farbstoff*  $C_{16}H_{11}O_4N_2SNa = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$ .

$\alpha$ -Naphthol-2,8-disulfosäure kuppelt mit den Halogenanilinen wie  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -sulfosäure; die in guter Ausbeute entstehenden Azofarbstoffe zeigen eine Verschiebung der Nuance gegen Rot und sind etwas löslich. Analysiert wurden *Anilinazo- $\alpha$ -naphthol-2,8-disulfosäure*,  $C_{16}H_{10}O_7N_2S_2Na_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_2Na)_2$ , der *o-Chlorfarbstoff*,  $C_{16}H_9O_7N_2ClS_2Na_2$ , der *o-Bromfarbstoff*,  $C_{16}H_9O_7N_2BrS_2Na_2$ , u. der *p-Jodfarbstoff*,  $C_{16}H_9O_7N_2JS_2Na_2$ . —  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_1$ -naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure kuppelt träger und liefert dunkelrot-blaustichige, weniger l. Farbstoffe, von denen die mit Anilin, m- u. p-Bromanilin untersucht wurden. — *p-Bromfarbstoff*,  $C_{16}H_{11}O_4N_2BrSNa = Br \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_{10}H_4(OH)(NH_2)(SO_3Na)$ . — 1,2,4-Dibromanilin diazotiert und kuppelt langsamer als die Monohalogenaniline; die Farbstoffe entstehen in geringerer, aber immer noch guter Ausbeute und sind weniger l. Unters. wurden die Farbstoffe mit  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -sulfosäure  $Br_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$ , mit  $\alpha$ -Naphthol-2,8-disulfosäure,  $C_{16}H_9O_7N_2Br_2S_2Na_2$ , und mit  $\alpha_1$ -Amino- $\beta_1$ -naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure,  $C_{16}H_{10}O_4N_2Br_2SNa$ . — In Natriumacetatlg. kuppelt o-Chloranilin mit  $\beta$ -Naphthol- $\gamma$ -sulfosäure gut, aber langsamer als in alkal. Lsg., der entstehende Farbstoff ist

gelp und zeigt gleiche Löslichkeit wie die obigen. — Diazotiertes m-Chloranilin liefert in essigsaurer Lsg. mit  $\alpha$ -Naphthol-2,8-disulfosäure einen orangefarbenen Farbstoff in weniger guter Ausbeute. (Monatshefte f. Chemie 34. 243—54. 9/1. 1913. [17/10.\* 1912.] Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)

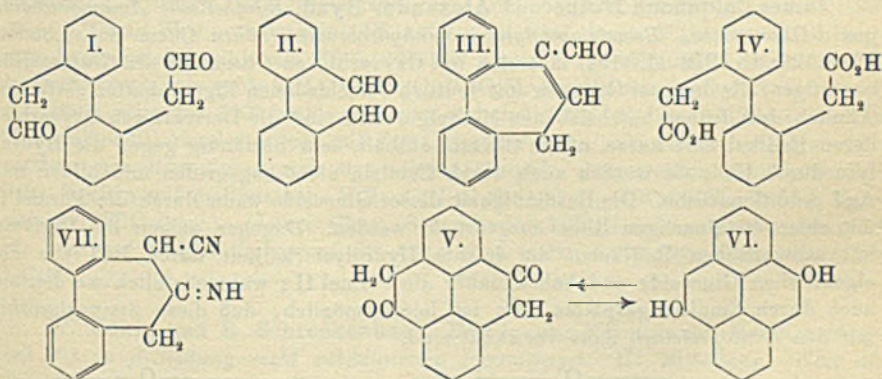
HÖHN.

Richard Weitzenböck, *Eine Synthese des Pyrens*. Da die Darst. des Pyrens aus den höchstsd. Anteilen des Steinkohlenteers zeitraubend und schwierig ist — Stuppfett von Idria ist nicht mehr erhältlich —, suchte Vf. nach einer Synthese des Pyrens, wobei auch die aus dem Abbau des KW-stoffs erschlossene Struktur bestätigt werden sollte. Ziel der ersten Versuchsreihe war der *Diphenylen-2,2'-diacetaldehyd* (I.), der durch Wasserabspaltung (Enolform) zu Pyren kondensierbar sein müßte. Über *o*-Jodzimsäure  $\rightarrow$  *Diphenylen-2,2'-diacrylsäure* ließ sich der Aldehyd I. nicht darstellen, da die Umsetzung des *o*-Jodzimsäureesters mit Kupferpulver zu wenig glatt verläuft. — *Diphenaldehyd* (II.) erleidet durch KCN eine Art innerer Benzoinkondensation; Oxydation des Reaktionsprod. führt zur B. von *Phenanthrenchinon* in guter Ausbeute. — *o*-Jodzimsäure (aus *o*-Jodbenzaldehyd nach PERKIN) läßt sich über das Amid nach dem Verf. von WEERMAN zu *o*-Jodphenylacetaldehyd abbauen, dessen Dimethylacetal mit Cu in guter Ausbeute das Tetramethylacetal des Aldehyds I. liefert; bei der Verseifung dieses Acetals erhält man jedoch nicht den Diphenylen-2,2'-diacetaldehyd selbst, sondern den um 1 H<sub>2</sub>O ärmeren, aus dem Aldehyd I. durch Kondensation des Carbonyls der einen mit der Methylengruppe der anderen Hälfte entstandenen *4,5,6,7-Dibenz- $\Delta$ -1,4,6-cycloheptatrien-1-aldehyd* = III. — *o*-Ditolyl ist über *2,2'*-Dibromomethyl-diphenyl u. das zugehörige Nitril in *Diphenylen-2,2'*-diessigsäure (IV.) überführbar, aus der man mit wasserentziehenden Mitteln (besser aus dem Chlorid mit AlCl<sub>3</sub>) *1,6-Dioxyppyren* (V. und VI.) erhält; letzteres ist durch Zinkstaubdest. oder HJ + P zu *Pyren* reduzierbar. Säure IV. selbst liefert bei der Zinkstaubdest. kein Pyren.

Versuche. *o*-Jodzimsäuremethylester, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, aus *o*-Jodzimsäure mit CH<sub>3</sub>OH + HCl; weiße Nadelchen (aus CH<sub>3</sub>OH mit W.), F. 40°, Kp. 300—310° unter geringer Zers., sl. in organ. Mitteln außer PAe. Gibt mit Kupferpulver bei 270—300° Phenantren und geringe Mengen von *2,2'*-Diphenyleniacrylsäure; schwach bräunliche Krystalle (aus Eg.), sintert von 250° ab, F. 280—282° unter Braufärbung. — *o*-Jodzimsäureäthylester (aus der Diazoniumverb. des *o*-Aminozimsäureesters mit KJ) konnte nicht rein erhalten werden; fl., Kp. 304—306° unter Zers. und B. von *o*-Jodzimsäure, Kp.<sub>12</sub> 175—184°. Liefert mit Kupferpulver noch mehr Schmierer als der Methylester und kein Phenanthren. — Zur Darst. von *o*-Jodbenzaldehyd setzt man die aus *o*-Aminobenzaldehyd in Eg. + konz. HCl mit NaNO<sub>2</sub> unter Kühlung erhaltene Diazoniumverb. mit KJ um und erwärmt auf dem Wasserbad, bis sich das rotgelbe Diazoniumjodid vollständig zers. hat; Ausbeute 77% der Theorie. Krystalle, F. 37°, flüchtig mit Wasserdampf. Gibt mit 1 Mol. Anilin in w. A. *o*-Jodbenzalanilin, Ausbeute 93% der Theorie; F. 71°. — *Dianil des Diphenaldehyds*, im wesentlichen nach MAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1107; C. 1912. I. 1777) dargestellt; Ausbeute 74% der Theorie. Schwach gelbbraunliche Tafeln (aus CH<sub>3</sub>OH), F. 100—101°. — *Diphenaldehyd (2,2'-Dialdehydodiphenyl)* = II., nach MAYER dargestellt; Nadelchen (aus verd. A.), F. 63°, gibt mit alkal. Permanganat Diphenensäure. Durch Kondensation des Aldehyds II. mit KCN in sd. wss. A. und Oxydation des Reaktionsprod. mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eg. erhält man *Phenanthrenchinon* in 50% Ausbeute. — *2,2'*-Diphenylenacrylsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Diphenaldehyd mit Natriumacetat in sd. Essigsäureanhydrid (8 Stdn.); Ausbeute 10% des Ausgangsmaterials. Farblose, flache Nadeln (aus wenig Eg.), sintert von 250° ab, F. 278—283° unter Dunkelfärbung. — Die Mutterlauge der S. enthalten das *Lacton der Diphenylen-2-carbinol-2'-carbonsäure*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, entstanden

durch Umlagerung des Diphenaldehyds; farblose, breite Nadeln (aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F.  $134^\circ$ , unl. in Sodalsg. — Das *Diamid der 2,2'-Diphenylenacrylsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , entsteht aus dem mit Thionylchlorid erhältlichen *Chlorid* (bräunliches Öl) mit  $\text{NH}_3$  in Bzl., weiße Nadelchen (aus Eg.), zers. sich bei hoher Temp., ohne zu schm.

*o*-Jodzimsäure wird besser als aus diazotierter *o*-Aminozimsäure mit KJ durch  $8\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von *o*-Jodbenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt; Ausbeute 85,5% der Theorie. Krystalle (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F.  $216-217^\circ$ . Vers., die S. mit Natriumhypochlorit zu *o*-Jodphenylacetaldehyd abzubauen, verliefen unbefriedigend. — Mit Thionylchlorid erhält man das *Chlorid*, weiße Nadelchen, F.  $63-64^\circ$ . Gibt mit konz. wss.  $\text{NH}_3$  das *Amid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONJ}$ , Nadelchen (aus viel h. W.) oder viereckige, hellbräunliche Blättchen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F.  $204-205^\circ$ . Ausbeute 86% der Theorie. — *o*-Jodstyrylaminoameisensäuremethylester (*o*-Jodstyryl-carbaminsäuremethylester),  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NJ} = \text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , aus *o*-Jodzimsäureamid in sd.  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Natriumhypochloritlg.; Ausbeute 73,5% der Theorie. Farblose Blättchen (aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), F.  $128-130^\circ$ . — Gibt bei der Verseifung mit sd. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *o*-Jodphenylacetaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{OJ}$ , Ausbeute 76% der Theorie. Weiße Nadelchen (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit k. W.), F.  $35-36^\circ$ , flüchtig mit Wasserdampf, riecht angenehm blumenartig. Reagiert beim Erhitzen mit Kupferpulver unter weitergehender Zers. — *Benzylphenylhydrazon*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{J}$ , dicke, farblose Nadeln (aus A.), F.  $104-105^\circ$ ; zersetzt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver vollständig. — *o*-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{J}$ , entsteht durch 3-tägiges Stehen des Aldehyds mit 1%ig. methylalkoh.  $\text{HCl}$ ; Ausbeute 76,3% der Theorie. Farbloses, dünnfl., schwach angenehm riechendes Öl, Kp.<sub>10</sub>  $144^\circ$ . — Gibt mit Naturkupfer C bei  $235-260^\circ$  *2,2'-Diphenylenacetaldehydtetramethylacetal*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ; Ausbeute 82,3% der Theorie. Dickes, etwas gelbliches und fast geruchloses Öl, Kp.<sub>15</sub>  $210-211^\circ$ . Als Nebenprod. entsteht anscheinend das *Dimethylacetal des Phenylacetaldehyds*; farblose, angenehm riechende Fl., Kp.  $214-220^\circ$ . —  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von Diphenylenacetaldehydtetramethylacetal mit 3%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Einleiten von  $\text{CO}_2$  führt zur B. von *4,5,6,7-Dibenz- $\Delta$ -1,4,6-cycloheptatrien-1-aldehyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O} = \text{III}$ ; weiße, angenehm blumenartig riechende Nadeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ),

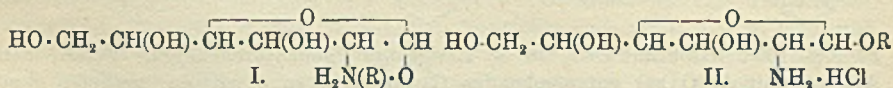


F.  $108-109^\circ$ . Gibt mit  $\text{CrO}_3$  in w. Essigsäure Phenanthrenchinon. Vers., den Aldehyd mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  zur entsprechenden Carbonsäure zu oxydieren, verliefen ohne Erfolg. Sodaalkal. Permanganatlg. wird durch den in etwas A. gelösten Aldehyd sofort entfärbt (bei Benzaldehyd verblaßt unter denselben Bedingungen die Permanganatfarbe erst nach einiger Zeit. — *1,2-Dibrom-4,5,6,7-dibenz- $\Delta$ -1,4,6-cycloheptadien-1-aldehyd*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$ , aus III. mit Br in Eg.; farblose Nadeln (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), bräunt sich von ca.  $130^\circ$  ab, F.  $133^\circ$  unter Zers. und Gasentw.

Die Bromierung von 2,2'-Dimethyldiphenyl erfolgt bei 110°, am besten im direkten Sonnenlicht; Ausbeute an 2,2'-Dibromomethyldiphenyl 100% des Ausgangsmaterials. Krystalle (aus P.A.E.), F. 90°. — 2,2'-Dicyanomethyldiphenyl wird nach KENNER und TURNER (Journ. Chem. Soc. London 21. 2101; C. 1912. I. 244) erhalten. Versucht man, den Körper analog dem Benzylcyanid darzustellen, indem man die alkoh.-wss. Lsg. von Bromid und KCN nach Ablauf der ersten heftigen Rk. noch ca. 3 Stdn. kocht, so erhält man an seiner Statt das 1-Cyan-2-imino-4,5,6,7-dibenz-Δ-4,6-cycloheptadien = VII.; farblose Nadeln (aus CH<sub>3</sub>OH), F. 191°. — Durch 3-stdg. Erhitzen des Iminocyanids mit konz. HCl auf 150° erhält man eine stickstoffhaltige Säure, aus deren Zus. (81,86% C, 4,70% H, 7,26% N) sich keine annehmbare Formel ableiten läßt; farblose Nadeln (aus Eg.), F. 222°. — 4½-stdg. Erhitzen des Iminocyanids mit alkoh. KOH auf 145° ergibt 2,2'-Diphenylendiessigsäure = IV., die am besten aus 2,2'-Dicyanomethyldiphenyl durch 4-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 130–140° dargestellt wird; lange, farblose Nadeln (aus b. W.), F. 153–154°, Ausbeute 88% der Theorie. — Mit Thionylchlorid entsteht das Chlorid, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, fast farblos, dicker Sirup. — 1,6-Dioxypyren (?), C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = V., bezw. VI., entsteht durch 1-stdg. Erhitzen von Diphenylen-2,2'-diessigsäure mit 5 Tln. ZnCl<sub>2</sub> auf 160° (Ausbeute ca. 10% des Ausgangsmaterials), besser aus dem Chlorid mit AlCl<sub>3</sub> in k. Nitrobenzol (Ausbeute ca. 85% der Theorie, bezogen auf Diphenylen-2,2'-diessigsäure); gelbe Flocken (aus alkal. Lsg. mit SS.), färbt sich über 100° allmählich dunkel, sintert bei ca. 175°, beginnt bei ca. 240° zu einem schwarzen Teer zu schm., ist aber bei 260° noch nicht völlig fl.; ll. in h. CH<sub>3</sub>OH, A., Aceton, Ä., Essigester, Eg., swl. in Bzl., Xylol, Chlf., unl. in W. Die Lsgg. sind in dünner Schicht gelb, in dicker rot und fluorescieren grün. Rot l. in verd. NaOH (in dünner Schicht gelb) mit blauer Fluorescenz. — Pyren, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, entsteht aus Dioxypyren durch Zinkstaubdest. (Ausbeute ca. 6% des Ausgangsmaterials) oder durch 5-stdg. Erhitzen mit HJ (D. 1,61) und rotem P auf 200° (Ausbeute ca. 20% der Theorie). (Monatshefte f. Chemie 34. 193–223. 9/1. 1913. [11/7.\* 1912.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

James Colquhoun Irvine und Alexander Hynd, *Synthetische Aminoglucoide aus d-Glucosamin*. Bromtriacetylglucosaminhydrobromid (Journ. Chem. Soc. London 101. 1128; C. 1912. II. 1194) läßt sich mit Oxyverbb. zu Glucosiden des Glucosamins vereinigen, die in zwei Gruppen mit deutlich verschiedenen Eigenschaften zerfallen. Ähnlich dem früher beschriebenen Methylglucosid sind die Derivate von Oxyverbb., deren Radikal eine kurze, offene C-Kette enthält, sehr beständig gegen die Hydrolyse durch HCl; sie werden auch durch Emulsin nicht angegriffen und bilden mit AgJ Additionsverbb. Die Beständigkeit dieser Glucoside kann durch die Formel I. mit einem betainartigen Ring ausgedrückt werden. Dagegen zeigen die Derivate mit aromatischen Radikalen die leichte Hydrolysierbarkeit durch HCl wie die eigentlichen Glucoside und haben daher die Formel II.; wahrscheinlich werden sie auch durch Emulsin gespalten. Es ist leicht möglich, daß diese *Aminoglucoide* mit den *Glucoproteinen* nahe verwandt sind.



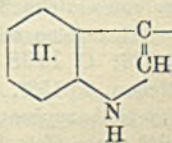
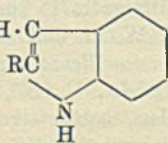
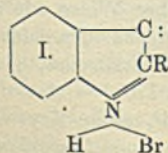
Experimentelles. Triacetyl-α-aminoäthylglucosidhydrobromid, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, HBr, aus 10 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid u. 6,3 g Morphin in A., farblose Nadeln aus A., F. 250° (Zers.), nach dem Braunwerden bei 220°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +12,5° (c = 1,806 in Methylalkohol), gibt mit FÉLINGScher Lsg. scharfe Glucosidrk.; wird erst durch sd. konz. HCl hydrolysiert. — Triacetyl-α-aminoäthylglucosid-

hydrobromid,  $C_{12}H_{18}O_7N \cdot OC_6H_{11}$ , HBr, aus 10 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid, 5,28 g Amylalkohol und 1,5 g Pyridin, Nadeln aus Ä. + 40% A., wird bei 217° braun, zers. sich bei 227°,  $[\alpha]_D^{20} = +10,4^\circ$  ( $c = 1,687$  in Methylalkohol), sehr beständig gegen Hydrolyse; die Acetylgruppen konnten nicht ohne vollständige Zers. abgespalten werden. — *Triacetyl- $\alpha$ -aminobenzylglucosidhydrobromid*,  $C_{12}H_{18}O_7N \cdot OC_6H_7$ , HBr, aus 18 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid, 4,32 g Benzylalkohol und 3,18 g Pyridin, Krystalle aus 3 Tln. Ä. + 1 Tl. A., F. 235—236° (Zers.),  $[\alpha]_D^{20} = +52,11^\circ$  ( $c = 1,372$  in Methylalkohol), wird leicht hydrolysiert. — *Triacetyl- $\alpha$ -amino-*o*-aldehydphenylglucosidhydrobromid*,  $C_{12}H_{18}O_7N \cdot OC_6H_4 \cdot CHO$ , HBr, aus 13 g Bromtriacetylglucosaminhydrobromid, 2,3 g Pyridin u. 10,8 g Salicylaldehyd in Ä., weiße Krystalle aus Ä. durch PAe. gefällt, wird bei 170° braun u. zers. sich bei 216°, ll. in A., wl. in W.; ist nach seinem Verhalten ein Salz des *Triacetyl- $\alpha$ -aminohelicins*;  $[\alpha]_D^{20} = +200,09^\circ$  ( $c = 1,4943$  in Methylalkohol); die Drehung sinkt auf 43,49° in 1500 Stdn. infolge B. eines Methylalkoholats, das sehr leicht Methylalkohol wieder abspaltet, aber durch Eindampfen bei 10° und 12 mm als farbloser Sirup erhalten werden kann. — Mit anderen Oxyverb. wurden keine kristallisierten Prodd. erhalten; Mercaptane reagieren nicht.

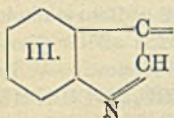
*$\alpha$ -Aminoäthylglucosidhydrochlorid*,  $C_6H_{12}O_4N \cdot OC_2H_5$ , HCl, aus der Triacetylverb. wie die Methylverb., Nadeln aus A., wird bei 195° braun, zers. sich bei 213—214° (korr.), unl. in organischen Fl. außer A.,  $[\alpha]_D^{20} = -27,75^\circ$  ( $c = 2,6850$  in W.), verhält sich gegen FEHLINGSche Lsg. wie ein Glucosid; wird durch sd., konz. HCl nur sehr langsam hydrolysiert. —  *$\alpha$ -Aminobenzylglucosidhydrochlorid*,  $C_6H_{12}O_4N \cdot OC_6H_7$ , HCl, aus rohem Acetylaminobenzylglucosid bei 3-stdg. Erhitzen mit 2%ig. methylalkoh. HCl auf 70°, Krystalle aus Methylalkohol durch Ä. gefällt, zers. sich bei 176° (korr.) nach vorherigem Braunwerden,  $[\alpha]_D^{20} = -51,2^\circ$  ( $c = 1$  in W.). —  *$\alpha$ -Aminohelicinhydrochlorid*,  $C_6H_{12}O_4N \cdot OC_6H_4 \cdot CHO$ , HCl, aus Triacetyl- $\alpha$ -aminohelicin bei 1½-stdg. Kochen mit 2%ig. methylalkoh. HCl, Nadeln aus A. + Ä., zers. sich bei 180° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -8,97^\circ$  in W., wird sehr leicht hydrolysiert. —  *$\alpha$ -Aminosalicinhydrochlorid*,  $C_6H_{12}O_4N \cdot OC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ , HCl, aus dem Prod. aus Saligenin u. Bromtriacetylglucosaminhydrobromid in Ä. beim Erhitzen mit methylalkoh. HCl, Prismen aus Methylalkohol, zers. sich bei 179° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -18,99^\circ$  ( $c = 3,606$  in W.); enthält keine Phenolgruppe, wird durch 5%ig. wss. HCl langsam hydrolysiert, gibt mit FEHLINGScher Lsg. die gewöhnliche Glucosidrk. —  *$\alpha$ -Aminomorphinglucosid*,  $C_8H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_{17}H_{18}O_2N$ , Nadeln aus Methylalkohol durch Ä. gefällt, wird bei 160° braun und zers. sich bei 248°,  $[\alpha]_D^{20} = -113,5^\circ$  ( $c = 1$  in Methylalkohol), reagiert nicht mit FEHLINGScher Lsg., sehr leicht hydrolysierbar, entsteht aus dem Nebenprod. der mittels Morphin dargestellten Aminoglucoside beim Kochen mit methylalkoh. HCl;  $C_8H_{12}O_4N \cdot O \cdot C_{17}H_{18}O_2N$ , 2HCl, Tafeln, zers. sich bei 204° (korr.). (Journ. Chem. Soc. London 103. 41—56. Januar. Univ. of St. Andrews. United College of ST. SALVATOR u. ST. LEONARD. Chem. Research Lab.)

FRANZ.

W. König und R. Schreckenbach, *Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in  $\beta$ -Stellung nicht substituierten Pyrrolringes*. III. Mitteilung. Über die Einwirkung von Bromcyan-Pyridin auf Indole. (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 194. 216; C. 1911. II. 957.) Der eine der Vff. hat früher (l. c.) darauf hin-



gewiesen, daß die in  $\beta$ -Stellung nicht substituierten Indole bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit mit den primären aromatischen Aminen vergleichbar sind. Dem entspricht die Tatsache, daß, wie die Vff. jetzt gefunden haben, das aus Pyridin und Bromcyan entstehende Pyridiniumsalz ebenso wie mit aromatischen Aminen, so auch mit Indolen basische Farbstoffe analoger Konstitution (I.) liefert. Dinitrophenylpyridiniumchlorid reagiert nicht in gleicher Weise mit Indolen. Die Analogie gewisser Phenole mit Indolen zeigt sich darin, daß Bromcyanpyridin auch mit Phloroglucin u. Resorcin blaue Pyridinfarbstoffe liefert, die aber so unbeständig sind, daß ihre Reindarst. nicht glückte. Die



Nomenklatur der Pyridinfarbstoffe faßt dieselben als Derivate des 1,3-Pentadiens oder Piperylens auf und bezeichnet den einwertigen Indolrest II. als *Indyl*, den zweiwertigen Indolrest III. als *Indoliden* (abgekürzt aus Indolenylden).

Experimenteller Teil.  $\alpha$ -Methylindyl-1- $\alpha$ -methylindoliden-5-piperylen (Base des Farbstoffes aus Methylketol),  $C_{23}H_{30}N_2$  (analog I., R =  $CH_3$ ). Das Hydrobromid (der Farbstoff) entsteht aus Methylketol, Pyridin u. Bromcyan und wird mit verd. Natronlauge in die Base übergeführt. Blauschwarze Nadeln aus Chlf. oder Methylalkohol; l. in A. mit roter, in Chlf. mit brauner Farbe, unl. in Bzl. und Ä. Sehr schwer verbrennlich. — Hydrobromid (Farbstoff aus Methylketol),  $C_{23}H_{31}N_2Br$  (I., R =  $CH_3$ ). Goldglänzende Blättchen, ll. in A., zwl. in Aceton und W., unl. in Ä. Färbt tannierte Baumwolle blau, aber wenig echt. — Dihydrobromid,  $C_{23}H_{32}N_2Br_2$ . Blaugrüne Nadeln aus Aceton; zers. sich schon beim Trocknen. Bildet mit HBr unbeständige Polyhydrobromide. — Additionsprod. von Methylketolfarbstoff und Pyridinhydrobromid,  $C_{23}H_{31}N_3Br, HBr, C_6H_5N$ . Grünschillernde Nadeln aus Methylalkohol. — Hydrochlorid,  $C_{23}H_{31}N_2Cl$ . Grüne Krystalle, zll. in W. Bildet leicht Polyhydrochloride. — Perchlorat,  $C_{23}H_{31}O_4N_2Cl$ . Grüne, goldglänzende Krystalle. Blaugrüne, lösungsmittelhaltige Nadeln aus Methylalkohol. — Phenylhydrazinverb.,  $C_{20}H_{19}N_3 + C_2H_5OH$ . Aus dem Methylketolfarbstoff mit Phenylhydrazin. Amorphes, hellgelbes Pulver aus Ä. + Lg. Zers. sich bei 170–180°. — *Indyl-1-indoliden-5-piperylen* (analog I., R = H). Das Hydrobromid (der Farbstoff) entsteht aus Indol, Pyridin und Bromcyan. — Hydrobromid (Farbstoff aus Indol),  $C_{31}H_{17}N_2Br$  (+  $C_6H_5N$ ). Dunkelblaues, mikrokrystallinisches Pulver mit 1 Mol. Krystallpyridin aus Methylalkohol + W., ll. in A., zwl. in W. —  $\alpha$ -p-Dimethylindyl-1- $\alpha$ -p-dimethylindoliden-5-piperylen (Base des Farbstoffes aus p-Methylmethylketol),  $C_{35}H_{34}N_2$  (analog I.). Das Hydrobromid (der Farbstoff) entsteht aus  $\alpha$ -p-Dimethylindol, Bromcyan und Pyridin. Die Base bildet blauschwarze, mikrokrystallinische Nadeln aus Chlf. Sehr schwer verbrennlich. — Hydrobromid (Farbstoff aus p-Methyl- $\alpha$ -methylindol),  $C_{35}H_{35}N_2Br$ . Krystallinisches Pulver. wl. in Aceton. Bildet mit Pyridinhydrobromid ein Doppelsalz, aus dem es durch Auskochen mit Aceton gewonnen wird. — Perchlorat,  $C_{35}H_{35}O_4N_2Cl$ . Goldglänzende, grüne Blättchen. Die Lsgg. sind reinblau. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 241–57. 27/2. 1913. [22/12. 1912.] Dresden. Organchem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

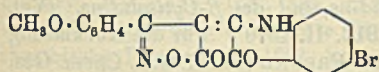
A. Wahl und C. Silberzweig, *Über einige Derivate der Methoxyphenylisoxazolone*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 25; C. 1912. I. 653). Die 3 Methoxyphenylisoxazolone kondensieren sich mit den cyclischen Aldehyden in Ggw. von einigen Tropfen Piperidin in sd. alkoh. Lsg. in gleicher Weise wie das Phenylisoxazolone selbst (vgl. WAHL und A. MEYER, C. r. d. l'Accad. des sciences 146. 638; C. 1908. I. 1702). — *Benzal-o-, -m-, -p-methoxyphenylisoxazolone*, gelbe Blättchen, F. 150°, gelbe Nadeln, F. 110°, gelbe Blättchen, F. 170°. — *Anisal-o-, -m-, -p-methoxyphenylisoxazolone*, schwefelgelbe Blättchen, F. 154°, gelbe Krystalle, F. 164°, schwefelgelbe Blättchen, F. 165°. — *Cinnamal-o-, -m-, -p-methoxyphenyl-*



*isoxazol*, orangegelbe Blättchen oder Nadeln, F. 163°, 146—147°, 163°. — *Furfural-o* u. *p-methoxyphenylisoxazol*, gelbe Krystalle, F. 171—172°, gelbe Nadeln, F. 141—142°. — *p-Dimethylaminobenzal-o*-, *m*-, *p-methoxyphenylisoxazol*, rote Nadeln, F. 190°, rote Nadeln, F. 140°, rote Blättchen, F. 192°. — *Salicylal-p-methoxyphenylisoxazol*, gelbe Blättchen, F. 195°. — *p-Oxybenzal-o*-, *m*-, *p-methoxyphenylisoxazol*, orangegelbe Nadeln, F. 218°, gelbe Blättchen, F. 215°, goldgelbe Nadeln, F. 204—205°. — *Vanillal-o*-, *m*-, *p-methoxyphenylisoxazol*, gelbe Krystalle, F. 168°, orangegelbe Krystalle, F. 203°, gelbe Krystalle, F. 199°. — *o-Vanillal-o* u. *p-methoxyphenylisoxazol*, gelbe Blättchen, F. 195°, orangegelbe Blättchen, F. 208°. — *Resorcyal-o*-, *m*-, *p-methoxyphenylisoxazol*, orangegelbe Krystalle, F. 235°, orangegelbe Krystalle, F. 240°, gelbe Krystalle, F. 209°. — *Protocatechal-o*-, *m*-, *p-methoxyphenylisoxazol*, orangegelbe Krystalle, F. 209°, orangerote Krystalle, F. 184°, orangegelbe Krystalle, F. 193°.

Das Salicylalderivat löst sich in Alkalilauge mit carminroter, das *p*-Oxybenzalderivat mit gelber, das Dioxy-2,4-benzalderivat mit gelber, das Dioxy-3,4-benzalderivat mit carminroter, das Oxy-2-methoxy-3-benzalderivat mit violetter, das Oxy-4-methoxy-3-benzalderivat mit orangegelber Farbe. In Ggw. eines Alkaliüberschusses verschwinden diese Färbungen sehr rasch, wahrscheinlich infolge einer Hydrolyse des Lactonringes; aus der farblosen Lsg. wird durch S. die ursprüngliche, gefärbte Verb. wieder gefällt. Die Kondensationsprodd. des Protocatechualdehyds sind Beizenfarbstoffe.

Läßt man Brom-5-isatinchlorid in Benzollsg. auf die 3 Methoxyphenylisoxazone

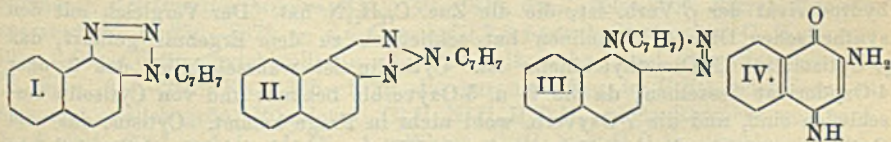


einwirken, so erhält man *o*-, *m*- u. *p*-Methoxyphenyl-3-isoxazol-4-indol-2-brom-5-indigo,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_7\text{Br}$  (nebenstehend), goldkäuferfarbene Krystalle aus Eg., l. in den

organischen Lösungsmitteln mit schön violetter Farbe, unl. in W. und SS., l. in Alkalien mit schwach gelber Farbe. Die alkal. Lsg., welche beim Ansäuern den ursprünglichen Farbstoff wieder ausscheidet, bildet mit Natriumhydrosulfat eine in SS. unl., in Alkalien l., gelbe Leukoverb. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 236 bis 240. 5/3. Nancy. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait, *Die Konstitution der o-Diazoimine*. Teil II. *Die p-Tolyl-β-naphthatriazole*. Nach den Ergebnissen von Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1702; C. 1910. II. 1383) müßten drei Verbb. der allgemeinen Formel  $\alpha, \beta\text{-C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  existieren, nämlich 3-*p*-Tolyl-1,2-naphthaisotriazol (I.) (ULLMANN, LIEBIGS Ann. 332. 103; C. 1904. I. 1570), 2-*p*-Tolyl-1,2-naphthatriazol (II.) (CHARRIER, Gazz. chim. ital. 40. II. 132; C. 1910. II.



1894) und III., das noch nicht bekannt ist. Verss. zu seiner Darst. scheiterten jedoch daran, daß 1-*p*-Tolyl-1,2,4-triaminonaphthalin durch  $\text{HNO}_2$  nicht diazotiert, sondern zu 2-Amino-1,4-naphthachinonimid (IV.) oxydiert und durch Nitrosylsulfat in ein komplexes Nitrosoderivat (vgl. ZINCKE, CAMPBELL, LIEBIGS Ann. 255. 351) verwandelt wird, aus dem III. nicht gewonnen werden konnte.

Experimentelles. 2,4-Dinitro-1-*p*-tolyl- $\alpha$ -naphthylamin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_3$ , aus 10 g 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin (ULLMANN, BRUCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3932; C. 1909. I. 24) in Xylol bei 5-stdg. Kochen mit 8,4 g *p*-Toluidin oder aus 2,4-Di-

nitro- $\alpha$ -naphthol, p-Toluidin und p-Toluolsulfochlorid beim Erhitzen in Dimethyl- oder Diäthylanilin, gelbe Nadeln aus A., F. 203–204°. — 1-p-Tolyl-1,2,4-triaminonaphthalin,  $C_{17}H_{17}N_3$ , aus 1,5 g 2,4-Dinitro-1-p-tolyl- $\alpha$ -naphthylamin in 100 ccm A. beim Kochen mit 1 g  $NH_4Cl$ , 4–5 g Zn-Staub und etwas W., farblose Nadeln aus Bzl., F. 176–177°, sehr leicht oxydierbar, verharzt an der Luft. — 2-Amino-1,4-naphthachinonimid,  $C_{10}H_8ON_2$  (IV.), aus 1-p-Tolyl-1,2,4-triaminonaphthalin oder 2,4-Diamino- $\alpha$ -naphthol in A. und Alkylnitrit oder  $NaNO_2$  in Ggw. von konz. HCl, orange-gelbe Nadeln aus Bzl., zers. sich bei 167°. — Verb.  $C_9H_8O_3N_2$ , aus 1-p-Tolyl-1,2,4-triaminonaphthalin in konz.  $H_2SO_4$  u. Nitrosylsulfat bei 0°; nach Zusatz von Eis gießt man die Lsg. in k. A., der Kupferbronze enthält; gelbliche Nadeln aus Bzl., zers. sich bei 211–212°; aus der alkoh. Mutterlauge wird durch W. Verb.  $C_9H_7ON_3$  (Äthoxynaphthaisotriazol,  $C_9H_5O \cdot C_{17}H_{12}N_3$ ), orange Nadeln aus Bzl., F. 234–235°, abgeschieden.

2-p-Tolyl-1,2-naphthatriazol,  $C_{17}H_{13}N_3$  (II.), aus 10 g p-Toluolazo- $\beta$ -naphthylamin in 300 ccm Eg. und 10 g  $CrO_3$  in 20 ccm W., hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 149°; das Absorptionsspektrum der alkoh. Lsg. hat bei  $1/\lambda = 2950$  und 3650 zwei starke Bänder. — 3-p-Tolyl-1,2-naphthaisotriazol,  $C_{17}H_{13}N_3$  (I.), aus 2-p-Tolyl-1,2-naphthylendiamin in Eg. und  $NaNO_2$ , Krystalle aus A., F. 146–147°, verliert leicht N, hat ein Absorptionsband bei  $1/\lambda = 3500$ . (Journ. Chem. Soc. London 103. 71–77. Januar. Dublin. Royal College of Science for Ireland.) FRANZ.

Arthur James Ewins, *Die Konstitution des Cytisins, des Alkaloids von Cytisus Laburnum*. Teil I. *Die Synthese des  $\alpha$ -Cytisolidins und des  $\beta$ -Cytisolidins*. (Vgl. DALE, LAIDLAV, Journ. of Physiol. 45. 1; C. 1912. II. 1679.) Für die Aufklärung der Konstitution des Cytisins scheint nur der von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 814; C. 1906. I. 1171) eingeschlagene Weg gangbar zu sein, da das Alkaloid gegen SS. und Basen sehr beständig ist u. die Oxydation kein einheitliches Prod. liefert. Bei der Wiederholung der FREUND'schen Verss. hat sich nun herausgestellt, daß  $\alpha$ -Cytisolidin,  $C_{11}H_{11}N$ , ein substituiertes Tetrahydrochinolin mit unsubstituierter NH-Gruppe ist; da aber Cytisolin,  $C_{11}H_{11}ON$ , eine  $CH_3$ -Gruppe enthält, muß  $\alpha$ -Cytisolidin ein Dimethyltetrahydrochinolin und Cytisolin ein Oxydimethylchinolin sein. Der Konstitutionsbeweis für diese Abbauprod. sollte durch Synthese der unter den 21 möglichen isomeren Dimethyltetrahydrochinolinen (vgl. das folgende Ref.) als wahrscheinlich in Frage kommenden geführt werden, wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß zwischen den Dimethylchinolinen u. ihren Tetrahydroderivaten ein deutlicher und ziemlich konstanter Unterschied der Eigenschaften besteht, der sich in ähnlicher Weise auch zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cytisolidin zeigt; durch Reduktion der  $\beta$ -Verb. zur  $\alpha$ -Verb. wurde der Nachweis geführt, daß die  $\alpha$ -Verb. das Tetrahydroderivat der  $\beta$ -Verb. ist, die die Zus.  $C_{11}H_{11}N$  hat. Der Vergleich mit den synthetischen Dimethylchinolinen hat schließlich zu dem Ergebnis geführt, daß  $\beta$ -Cytisolidin 6,8-Dimethylchinolin ist. Cytisolin ist wahrscheinlich das 3- oder 4-Oxyderivat desselben, da die 2- u. 5-Oxyverb. bekannt und von Cytisolin verschieden sind, und die 7-Oxyverb. wohl nicht in Frage kommt. Cytisin, das vom Cytisolin nur durch den Mehrgehalt an  $NH_2$  verschieden ist, enthält vielleicht den mit einem Pyrazolring kondensierten Chinolinkern.

Experimentelles. 2 g Cytisin wurden 3 Stdn. mit 0,4 g P und 4 ccm HJ auf 230–235° erhitzt; man gießt in W., neutralisiert, isoliert das Cytisolin, macht alkal. und treibt  $\beta$ -Cytisolidin neben wenig  $\alpha$ -Verb. mit Dampf über; im Rückstand bleibt viel unverändertes Cytisin. — Cytisolin liefert bei der Dest. über dunkelrot glühenden Zn-Staub im H-Strom  $\beta$ -Cytisolidin, farbloses Öl,  $Kp_{14}$  132–133°; Chloroplatinat, F. 234–235°; Nitroderivat, F. 104°; das synthetische Prod., 6,8-Dimethylchinolin,  $C_{11}H_{11}N$ , wurde aus 10 g m-4-Xylidin, 5 g Nitrobenzol und 24 g

Glycerin beim Eintropfen von 20 g konz.  $H_2SO_4$  in die h. Mischung erhalten; Pikrat,  $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_2N_3$ , F. 224—225°. —  $\alpha$ -Cytisolidin (6,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin),  $C_{11}H_{15}N$ , aus 3 g 6,8-Dimethylchinolin in A. und 5 g Na, Fl., Kp.<sub>11</sub> 137°; Pikrat, orangegelbe, rhombische Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 147—148°. — Benzoylderivat,  $C_{18}H_{19}ON$ , nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Prismen aus verd. A., F. 103°. — 1,6,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolinhydrojodid,  $C_{12}H_{17}N \cdot HJ$ , aus 6,8-Dimethyltetrahydrochinolin bei kurzem Kochen mit  $CH_3J$ , Prismen aus Methylalkohol + Ä., F. 164—165°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 97—104. Januar. Herne Hill. The Wellcome Physiol. Research Labb.) FRANZ.

Arthur James Ewins und Harold King, *Die Synthese einiger neuen Dimethyltetrahydrochinoline*. Acetacet-o-toluidid,  $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , aus 30 g Acetessigester und 24 g o-Toluidin beim Kochen in 1—2 Minuten, rechtwinklige Prismen aus Essigester, F. 107—108°, unl. in  $Na_2CO_3$ , gibt mit  $FeCl_3$  eine Purpurfärbung. — 2-Oxy-4,8-dimethylchinolin,  $C_{11}H_{11}ON$ , aus 19 g Acetacet-o-toluidid in 20 ccm konz.  $H_2SO_4$  bei 100° in 15 Minuten, Tafeln aus verd. Eg., F. 217—218°, liefert bei der Dest. über Zn-Staub im H-Strom 4,8-Dimethylchinolin,  $C_{11}H_{11}N$ , krystallinische M., F. 54—55°, Kp.<sub>758</sub> 258—259°, Kp.<sub>12</sub> 134—135°; Pikrat,  $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_2N_3$ , gelbe, rhombische Prismen aus verd. A., F. 216—217°, wl. in b. W., A., zl. in Aceton; Chloroplatinat, braune Nadeln aus verd. A., F. 226—227°. — 4,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin,  $C_{11}H_{15}N$ , aus 7,5 g 2-Oxy-4,8-dimethylchinolin bei der Reduktion mit 15 g Na und absol. A., farbloses Öl, Kp.<sub>760</sub> 256 bis 258°, Kp.<sub>16</sub> 133—134°, swl. in W., leicht mit Dampf flüchtig; gibt in  $H_2SO_4$  mit  $HNO_3$  eine tiefe orangerote Färbung; Pikrat,  $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3O_2N_3$ , orangegelbe, rhombische Prismen, F. 160°, ll. in h. W., A., Aceton; Benzoylderivat,  $C_{18}H_{19}ON$ , Prismen aus verd. A., F. 104—105°.

Acetacet-m-toluidid,  $C_{11}H_{15}O_2N$ , Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 57—58°; die rohe Verb. liefert beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  auf 100° in 15 Minuten 2-Oxy-4,7-dimethylchinolin, Krystalle aus verd. Eg., F. 220°, das bei der Zn-Staubdestillation in 4,7-Dimethylchinolin,  $C_{11}H_{11}N$ , farbloses Öl, Kp.<sub>15</sub> 140—141°, Pikrat,  $C_{11}H_{11}N \cdot C_6H_3O_2N_3$ , goldgelbe Prismen aus verd. A., F. 224°, swl. in k. W., übergeht. — 4,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin,  $C_{11}H_{15}N$ , aus 10 g 2-Oxy-4,7-dimethylchinolin in sd. A. und 12 g Na, farbloses Öl, Kp.<sub>769</sub> 268—270°, Kp.<sub>13</sub> 136—138°, gibt mit  $HNO_3$  in  $H_2SO_4$  eine purpurbraune Färbung; Pikrat,  $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3O_2N_3$ , orangegelbe Nadeln aus verd. A., F. 155—156°; Benzoylderivat,  $C_{18}H_{19}ON$ , Blättchen aus PAe., F. 84—85°.

Acetacet-p-toluidid,  $C_{11}H_{15}O_2N$ , Prismen aus Essigester, F. 94—95°. — Das hieraus mittels  $H_2SO_4$  dargestellte 2-Oxy-4,6-dimethylchinolin liefert bei der Zn-Staubdest. 4,6-Dimethylchinolin, Kp.<sub>13</sub> 140—141°, Kp.<sub>760</sub> 255—256°; Pikrat, Prismen aus verd. A., F. 236—237°. — 4,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin,  $C_{11}H_{15}N$ , aus 10 g 2-Oxy-4,6-dimethylchinolin in sd., konz., alkoh. Lsg. und 24 g Na, farbloses Öl, Kp.<sub>760</sub> 254—256°, Kp.<sub>16</sub> 135—137°; die purpurne Lsg. in  $H_2SO_4$  wird langsam blau und endlich grün; Pikrolonat,  $C_{11}H_{15}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$ , gelbe Rhomben aus verd. A., F. 204—205°, swl. in sd. W., A.; Pikrat,  $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_3O_2N_3$ , Tafeln aus Bzl., F. 116—117°; Benzoylderivat,  $C_{18}H_{19}ON$ , Blättchen aus verd. A., F. 109—110°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 104—11. Januar. Herne Hill. The Wellcome Physiol. Research. Labb.) FRANZ.

Hans Einbeck, *Fortschritte der Alkaloidchemie im Jahre 1912*. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 7. 71—80. 1/4.) FÖRSTER.

F. W. Heyl, F. E. Hepner und S. K. Loy, *Zygadenin, das krystallinische Alkaloid von Zygadenus intermedius*. Frühere Unterss. (vgl. HEYL, RAIFORD, Journ. 100\*

Americ. Chem. Soc. 33. 206; C. 1911. I. 823) ergaben bei *Zygadenus intermedius* einen Alkaloidgehalt von 0,3—0,4%. Vff. ist es gelungen, aus dem rohen Alkaloid durch fraktionierte Krystallisation ein krystallinisches Alkaloid vom F. 200—201° und der Zus.  $C_{88}H_{63}NO_{10}$ , welches *Zygadenin* genannt wurde, zu erhalten. 13 $\frac{1}{2}$  kg trockene Death Camas-Blätter werden 7 Tage zweimal mit je 33 l w. A. extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden auf 3 l eingeeengt u. in 12 l W. gegossen, welches mit 35 g Weinsäure angesäuert ist. Nach einigen Tagen wird die klare Fl. von dem schwarzen Harz abgegossen und letzteres mit weinsäurehaltigem W. ausgewaschen. Die saure, rotgefärbte Lsg. wird mit ca. 11 l Ä. extrahiert und nach dem Versetzen mit Soda wieder mehrfach mit Ä. ausgezogen. Es gelingt nicht, das gesamte Alkaloid zu gewinnen, es wird erst durch Chlf., bezw. Amylalkohol völlig gel. Durch Behandeln des Ä.- und Chlf.-Auszuges mit 5%ig. Weinsäurelsg. wird das Alkaloid von den Lösungsmitteln getrennt. Durch Versetzen der sauren Lsg. mit Soda fällt das Alkaloid als halb feste M. aus, die nach längerem Stehen fest wird, allerdings ist nicht das gesamte *Zygadenin* ausgeschieden. Durch mehrfache fraktionierte Krystallisationen aus Ä. wird das *Zygadenin* in Form schöner Krystalle vom F. 200—201° erhalten. Aus Bzl. erhält man strahlenförmige Büschel glänzender Nadeln. Aus A. krystallisiert das Alkaloid in Form orthorhombischer Blöcke, u. zwar mit 2 Mol. Krystallalkohol. In Chlf. sl., in Lg. oder Äthylacetat wl., in Ä. swl. Mit MEYERS Reagens wird ein voluminöser Nd. erhalten. Das Chloraurat des Alkaloids ist l. in W. und krystallisiert in Form von verlängerten, undurchsichtigen Prismen. Konz.  $H_2SO_4$  gibt eine orangerote, bald in Kirschrot übergehende Färbung. Diese Farbenrk. ähnelt sehr dem *Cevadin*. Die spezifische Drehung beträgt  $-48,2^{\circ}$  (0,7028 g in 25 ccm Chlf. drehen im 20 cm-Rohr  $-2,7^{\circ}$ ).

Nach einer Unters. von Philip Mitchell ist die physiologische Wrkg. des *Zygadenins* folgende: Toxikologisch ist das *Zygadenin* von der rohen Alkaloidmischung völlig verschieden, es zeigt keine der charakteristischen Wrkgg. des Gemisches. Es ähnelt in seinem Verhalten sehr dem *Veratrin*. Meerschweinchen werden langsam u. nur bei Verabreichung einer verhältnismäßig großen Dosis abgetötet, es tritt ein Aufhören des Atmens ein. Es tritt bei den Meerschweinchen kein Starrkrampf, sowie auch keine andere Herzaffektion ein. Gegen Froschmuskeln verhält sich das *Zygadenin* ähnlich dem *Veratrin*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 258—62. März 1913. [30/12. 1912.] Laramie, Wyoming. Chem. Lab. of the Univ. of Wyoming. Exp. Stat.)

STEINHORST.

A. Hantzsch, Über F. Kehrmanns Deutung chromoisomerer Acridoniumsalze als hydroacridinhaltige „Chinhydronsalze“. KEHRMANN (S. 1034) faßt das aus Methylphenazoniumsalzen und KJ entstehende, schwarzgrüne Jodid trotz seiner n. Zus. wegen seiner dunklen Farbe als ein Chinhydronsalz auf, das aus 1 Mol. Azoniumtrijodid und 2 Mol. Methylhydrophenazin besteht. Ohne diese Annahme und die ihr entgegengesetzte Möglichkeit zu prüfen, ob nicht vielmehr diesem Phänomen eine Chromoisomerie zugrunde liege, wie sie der Vf. bei den Pyridonium-, Chinolonium- und Acridoniumsalzen nachgewiesen hat, nimmt der genannte Autor auch für andere, in der Literatur beschriebene, sehr dunkelfarbige Oniumverb. eine analoge Konstitution als wahrscheinlich an. Diese Annahme ist unzutreffend. Die Formulierung der dunkelfarbigsten Jodide als Verb. von 1 Mol. Trijodid + 2 Mol. Hydroacridin oder Hydrophenazin macht die von KEHRMANN gemachte Annahme erforderlich, daß bei ihrer B. z. B. aus dem Chlorid durch neutrale KJ-Lsg. „das KJ auf die chinoide Azoniumverb. reduzierend“ wirke, und zwar momentan; dies ist mindestens höchst merkwürdig. Gegen die Auffassung des dunkelfarbigsten, rotbraunen Methylphenylacridoniumjodids als Verb. des Trijodids + 2 Mol. Methylhydroacridin spricht erstens, daß schon das Kaliumtrijodid fast schwarz ist, und ein

Acridoniumjodid nicht heller, also nicht rotbraun sein dürfte, und ferner sein Verhalten gegen W., in welchem es sich ohne Veränderung, und zwar als quaternäres Ammoniumsalz mit neutraler Rk. u. als n. binärer Elektrolyt löst. Die Annahme KEHRMANNs, daß das Jodid durch W. in 2 Mol. Methylphenylacridoniumjodid, 1 Mol. Methylphenylhydroacridin und 1 Mol. HJ, d. h. unter B. einer stark sauren Lsg. und Abscheidung von Hydroacridin gespalten werde, entspricht nicht den Tatsachen. Der Zweifel an der Existenz derartiger Chromisomeren ist unbegründet. Ebenso wie das Jodid lösen sich auch die von dem Vf. beschriebenen dunkelfarbig (grünen und braunen) Acridoniumsulfite in h. W. neutral und klar und werden daraus in fast schwarz erscheinenden Krystallen ausgeschieden; daher ist auch für diese Salze die KEHRMANNsche Formulierung ausgeschlossen. — Die Annahme KEHRMANNs, daß die Verschiedenfarbigkeit der Lsgg. polychromer Salze je nach Aggregatzustand, Konzentration, Temp. oder Natur des Lösungsmittels durch Gleichgewichte der n. Salze mit den Dihydroderivaten bedingt sei, ist unhaltbar. Es handelt sich hier um Chromoisomerie, d. h. Valenzisomerie, deren Lösungsgleichgewichte unter den erwähnten Bedingungen verschoben werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 682—84. 8/3. [13/2.]) SCHMIDT.

E. Paternò und F. Medigreceanu, *Studien über die kolloiden Lösungen.*

1. *Untersuchungen über einige Metallpeptonate.* Die an Eisenpepton MERCK angestellten Unterss. sprechen dafür, daß eine kolloide, aus organischem Stoff, N u. Fe bestehende Substanz darin enthalten ist, die ungefähr  $\frac{1}{3}$  des dialysierten Teiles ausmacht. — Die Verss. mit dem Kupferpeptonat sprechen auch für die Annahme, daß das mit dem Metall sich verbindende Pepton Substanzen kolloider Natur u. keine l. Verbb. erzeugt. Weniger deutlich sind die Verss. mit den Ba- u. Zn-Verbb., weil während beim Eisen und Kupfer nach der Dialyse der Gefrierpunkt fast auf 0° sinkt, bei Zn und Ba eine nichtdialysierbare Lsg. gewonnen wird, deren Gefrierpunkt mit demjenigen der ursprünglichen Peptonlsg. fast zusammenfällt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 65—68. Februar. [29/1.] Rom. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Hariette Chick und Charles J. Martin, *Die Dichte und das Lösungsvolumen einiger Proteine.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 102; C. 1912. II. 2112. 2113.) An Casein, Ei- und Serumalbumin und Serumglobulin wurden die direkt an trockenen Proben bestimmten Dichten und die aus den spezifischen Gewichten konzentrierter Lsgg. berechneten Dichten miteinander verglichen. Die letzteren wurden 5—8% größer gefunden als die ersteren, u. es ergibt sich hieraus die Volumkontraktion, die beim Übergange dieser Proteine in kolloide Lsg. stattfindet. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 69—71. Februar. [26/1.] London. LISTER Inst. of prevent. Med.) RONA.

Jenny Adler-Herzmark, *Über die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Hippomelanin.* Beim Erwärmen des Hippomelanins mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geht, entsprechend den Angaben von RONA und RIESSER (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 143; 61. 12; C. 1908. II. 1519; 1909. II. 726), die Substanz in Lsg., wobei ca.  $\frac{2}{3}$  des N als NH<sub>3</sub> abgespalten werden. Guanidin, das RONA und RIESSER aus der vom NH<sub>3</sub> befreiten Lsg. als Pikrat und Platinsalz darstellten, hat Verfasserin nicht auffinden können. Dagegen isolierte sie aus der Reaktionsflüssigkeit eine durch HCl fällbare, dunkelgefärbte, amorphe Substanz, deren Eigenschaften und Zus. sie als eine Melaninsäure charakterisieren, analog der von v. FÜRTH und JERUSALEM (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 145; C. 1907. II. 928) durch kombinierte Einw. von Kalischmelze u. Chromsäureoxydation auf das Hippomelanin erhaltenen

Substanz. (Biochem. Ztschr. 49. 130—36. 15/3. [23/1.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

Philip Adolph Kober, *Nephelometrie beim Studium der Proteasen*. Teil II. (Teil I.: S. 1285.) Vf. hat eine Methode zur Unters. der *Proteasen* und *Nucleasen* beschrieben, die auf der Ausfällung des Substrats mit einem geeigneten Ausfällungsmittel als Suspension u. der Best. der suspendierten Substanz mittels eines *Nephelometers* beruht. In Lsgg., die 0,0005—0,005% Edestin enthalten, werden durch Ausfällung mit einer 12%ig. NaCl-Lsg. quantitative Resultate erhalten. Wird eine 3%ig. Lsg. von Sulfosalicylsäure verwendet, so kann die Digestion des *Caseins* quantitativ bestimmt werden; diese S. fällt Aminosäuren, Peptide, Peptone und Harnbestandteile unter den Bedingungen der Nephelometrie nicht aus. Eine 0,01%ig. Caseinlsg. gibt mit dem Reagens eine Suspension, die für 20 Min. für nephelometrische Arbeiten geeignet bleibt. Die Caseinlsg. wird erhalten durch Auflösen von 0,1 g Casein in 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -u. NaOH. Die Lsg. wird verd. und nach dem Filtrieren auf 100 ccm gebracht. 10 ccm dieser 0,1%ig. Lsg. werden nochmals auf 100 ccm verd. Die Ausführung der nephelometrischen Best. geschieht in der gleichen Weise, wie bei Edestin angegeben (vgl. Teil I., l. c.). Die erhaltenen Resultate sind, wie aus einer dem Original beigegeführten Tabelle ersichtlich, sehr genau, und berechnen sich nach folgender Formel:

$$x = \frac{S + SK + \sqrt{(S + SK)^2 - 4SKy}}{2y}$$

Die nephelometrische Konstante  $K$  (vgl. Teil I.) ist für diesen Fall gleich 0,20.  $S$  und  $y$ , sowie die Ausführung sind aus Teil I. ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 290—92. März. [21/1.] New-York, City. ROOSEVELT Hospital, HARRIMAN Research Lab.)  
STEINHORST.

## Physiologische Chemie.

Franz Strunz, *Biochemische Theorien bei Joh. Amos Comenius (1592—1670)*. Historische Darlegungen. (Chem.-Ztg. 37. 361—63. 25/3. u. 390—92. 1/4. Wien.)  
JUNG.

Gabriel Bertrand, Rosenblatt und Frau Rosenblatt, *Untersuchungen über die vergleichsweise Hydrolyse der Saccharose durch verschiedene Säuren in Gegenwart der Sucrase des Kôji*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 241—46. 5/3. — C. 1913. I. 942.)  
DÜSTERBEHN.

Harald Kylin, *Zur Biochemie der Meeresalgen*. Die Untersuchung der Meeresalgen erstreckte sich auf das Fucosan, auf ihren Gehalt an Mannit, einfachen Zuckerarten, auf das Laminarin, die Florideenstärke und die Zus. der schleimigen Zellwandbestandteile. — *Fucosan*. In den Fucosanblasen der Fucoideen enthalten; wird von Vanillinsalzsäure rot, von  $\text{FeCl}_3$  braun gefärbt, zeigt Verwandtschaft mit den Gerbstoffen, da es stark reduzierend wirkt, von Bleiacetat und Leimlösung gefällt wird, und einen herben, adstringierenden Geschmack besitzt; wird in alkal. Lsg. von A. gefällt, in neutraler oder saurer Lsg. nicht, geht bei der Oxydation, die in ammoniakalischer Lsg. schnell, in neutraler Lsg. bei Zimmertemp. langsam, bei höherer Temp. schneller bewirkt u. auch bei saurer Rk. nicht völlig gehindert wird, über gelblich, gelbbraun, braun in rotbraun über unter B. von Phykophäin; da Fucosan beim Kochen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Zucker nicht abspaltet, gehört es nicht

zu den Glykosiden. Phykophän wird in saurer Lsg. von A. nicht, in neutraler Lsg. nicht vollständig ausgefällt; durch Bleiacetat wird es vollständig ausgefällt. — Mannit. Der beim Trocknen der Laminariaarten entstehende weiße, süß schmeckende Überzug besteht größtenteils aus Mannit. Die Angabe STENHOUSES (LIEBIGS Ann. 51. [1844]) über das Vorkommen von Mannit in *Ascophyllum nodosum*, *Fucus serratus*, *Fucus vesiculosus*, *Halidrys siliquosa*, *Laminaria digitata* und *Laminaria saccharina* wurden bestätigt gefunden. Außerdem wurde Mannit in *Laminaria Cloustoni* und *Pylaiella litoralis* nachgewiesen. In *Furcellaria fastigiata* wurde es nicht aufgefunden. — Einfache Zuckerarten. Die Unters. ergab Vorkommen von Lävulose in *Ascophyllum nodosum* und *Fucus vesiculosus*, von Dextrose in *Laminaria digitata* und *Laminaria saccharina*; in den Florideen sind reduzierende Zuckerarten nur in unbedeutenden Mengen enthalten. — Laminarin. In den Fucosanblasen wurden 2 sehr verschiedene Kohlenhydrate festgestellt, die sich durch ihre Fällbarkeit durch Bleiessig unterscheiden. Das eine ist gummiähnlich, enthält Pentosen u. stellt wahrscheinlich einen Membranstoff dar. Es ist in weit größerer Menge vorhanden als das zweite, das wahrscheinlich mit dem Laminarin identisch ist. Letzteres ist ein dextrinähnliches Polysaccharid, das durch Kondensation der Dextrose aufgebaut ist u. physiologisch der Stärke der höheren Pflanzen entspricht. *Laminaria digitata* u. *Laminaria saccharina* enthalten nicht unbedeutende Mengen dieses Polysaccharids, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* nur geringe Mengen. Letztere Arten enthalten dagegen ziemlich viel Fett, das bei den Laminariaarten fehlt. — *Laminarin*, weißes, geschmackloses Pulver; ll. in W., unl. in abs. A.; zll. in 50%ig. A. Aus der Lsg. in 75%ig. A. fällt es bei langsamer Abkühlung in Form zusammengeballter Kügelchen aus. Es wird von Jod nicht gefärbt. Die wss. Lsg. wird von ammoniakal. Bleiessig gefällt, löst  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und reduziert diese Lsg. schwach beim Kochen. BARFOEDS Reagens wird nicht reduziert; es ist linksdrehend ( $\alpha_D = \text{ca. } -13^\circ$ ) und gibt bei der Hydrolyse nur Dextrose. Durch Hydrolyse mit verd. SS. wurde aus Florideenstärke, die aus *Furcellaria fastigiata* bereitet war, nur Dextrose erhalten. Die durch warmes Wasser verkleisterte Florideenstärke wird schnell durch Malzdiastase verzuckert, die unveränderten Körner werden dagegen nicht gelöst.

Schleimige Zellwandbestandteile. Aus den Zellwänden von *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* u. *Laminaria digitata* wurden 2 verschiedene gummiähnliche Bestandteile isoliert, die als Algin und Fucoidin bezeichnet werden. *Algin*, weiße Substanz, linksdrehend, fast vollkommen unl. in W., ll. bei Zusatz von NaOH unter Bildung einer sehr schleimigen Lösung; wird von Chlorzinkjod nicht gefärbt; gibt Phloroglucin-HCl- und Orcin-HCl-Rk. auf Pentosen; wird von  $\text{HNO}_3$  nur schwierig oxydiert und gibt dabei keine Schleimsäure. *Fucoidin*, linksdrehend, wird von Chlorzinkjod nicht gefärbt, gibt Rk. auf Pentosen. Über Fällungsrrk. der beiden Körper vgl. Original. Die Lsg. des Schleims von *Ceramium rubrum* und *Furcellaria fastigiata* erstarrt bei Abkühlung und wird von Ammoniumsulfat nicht gefällt; der Schleim von *Dumontia filiformis* zeigt dies Verhalten nicht. Beide Schleimsorten geben die gewöhnlichen Pentosenrrk. Bei Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  entsteht *Schleimsäure*. Die Unters. der durch Hydrolyse entstehenden Zuckerarten ist noch nicht abgeschlossen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 171—97. 31/1. 1913. [7/12. 1912.] Upsala. Med.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

James Burmann, *Einfluß der Temperatur auf die Entwicklung der wirksamen Bestandteile einiger Arzneipflanzen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 172; C. 1912. I. 599. 1138.) Vf. hat die Beziehungen zwischen der mittleren Jahrestemp. und dem Gehalt der Arzneipflanzen an Alkaloiden, bezw. Glucosiden studiert und festgestellt, daß der Gehalt einer Pflanze an wirksamen Bestandteilen eine Funktion

der mittleren Temp. des Jahres ist, in welchem diese Pflanze gewachsen ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 246—48. 5/3; Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 117—18. 1/3.)  
DÜSTERBEHN.

J. Bordet und L. Delange, *Betrachtungen über die Rolle der Lipide bei der Blutgerinnung*. Mit Hinblick auf die Arbeit von ZAK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 27; C. 1912. II. 1979) verweisen die Vff. auf ihre früheren Arbeiten (vgl. Bull. de la Soc. roy. des Sciences medicales et natur. de Bruxelles 8/10. 1912), in welchen dargelegt ist, daß eine der unumgänglich notwendigen Vorstufen des Fibrinfermentes, die in vielen Zellen entweder des Blutes (Plättchen) oder der Gewebe vorhandene *Thrombokinese*, welche mit dem Plasma- oder Serumthrombogen unter B. von Fibrinferment reagiert, eine Substanz darstellt, welche die Löslichkeitseigenschaften der Lipide besitzt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 293—95. 27/2. Brüssel.)  
GUGGENHEIM.

H. Beumer und M. Bürger, *Zur Lipoidchemie des Blutes*. II. *Über die Zusammensetzung der Stromata menschlicher Erythrocyten mit besonderer Berücksichtigung der Lipide*. Nach dem Verf. von BANG (in NEUBERG, Der Harn, II. Teil, 1911, S. 962) gewonnenes Stroma wurde bei 40° getrocknet. Es betrug etwa 2—2½% des Erythrocytengewichts. Von den trockenen Stromata wurde bei täglichem Wechsel der Extraktionsflüssigkeit ein Ätherextrakt hergestellt. Der Rückstand der Ätherextraktion wurde mit A. erschöpft. Der Ätherextrakt wurde in einen in Ä. l. und in Ä. unl. Teil getrennt, der in Ä. l. in eine Acetonfällung und ein Acetonfiltrat, die Acetonfällung in einen in A. l. und in A. unl. (in W. l.) Teil. — Auf 100 g Stromaextrakt berechnen sich: I. Ätherextrakt 40 g, davon 7,2 g acetonfällbare Phosphatide, 21,6 g Cholesterin, 5,2 g freie Fettsäuren, 6 g Phosphatide. II. Alkoholextrakt 60 g, davon in Ä. unl. 4 g, in Ä. l. 56 g, in Aceton l. 15 g, in A. l. Acetonfällung 38 g, in A. unl. Acetonfällung 3,0 g. Vff. glauben, daß es nicht angängig ist, an dem Quotienten  $\frac{\text{Cholesterin}}{\text{„Lecithin“}}$  festzuhalten, nachdem sich gezeigt hat, daß unter dem „Lecithin“ der Blutkörper ein Gemisch von Phosphatiden verstanden werden muß. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 311—28. 27/2. Charlottenburg. Innere Abt. des städt. Krankenh.) GUGGENHEIM.

L. Popielski, *Über die spezifischen gerinnungshemmenden und blutdruckherabsetzenden Substanzen des weiblichen Genitalapparates*. Unter Hinweis auf zahlreiche eigene Unterss. (vgl. insbesondere PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 128. 191; C. 1909. II. 300) wird dargelegt, daß die von SCHICKELE (Biochem. Ztschr. 38. 169. 191. 214; C. 1912. I. 1038. 1039) beobachtete gerinnungshemmende u. blutdrucksenkende Wrkg. der Extrakte weiblicher Genitaldrüsen nicht im Sinne dieses Autors als spezifisch anzusehen ist. Genau die gleichen Wrkgg. haben Vf. u. seine Schüler auch für eine große Zahl anderer Organe festgestellt und auf eine isolierbare, als *Vasodilatin* bezeichnete Substanz zurückführen können, bezw. eine Substanz, die unter dem Einfluß des Vasodilamins im Endothel der Blutgefäße gebildet wird. (Biochem. Ztschr. 49. 168—72. 15/3. [23/1.] Lemberg. Inst. f. experim. Pharmakol. d. Univ.)  
RIESSER.

Ernst v. Czyhlarz, Adolf Fuchs und Otto v. Fürth, *Über die analytische Zusammensetzung der menschlichen Galle*. Es wurde eine Methode ausgearbeitet zur quantitativen Best. der hauptsächlichsten Bestandteile der Galle. Ausgehend von 30 ccm Galle, wird in 3 ccm die Trockensubstanz, in 5 ccm der Gallenfarbstoff bestimmt, letzterer colorimetrisch nach Umwandlung des Bilirubins in Biliverdin



durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 5 cem 10%ig. NaOH. Die Hauptportion (20 cem) wird mit Ä. extrahiert. Der Ätherrückstand wird verseift und das *Cholesterin* von den Seifen durch Ätherextraktion getrennt. Die Best. des Cholesterins geschieht colorimetrisch nach E. SCHULZE (Ztschr. f. physiol. Ch. 14. 503) und GRIGAUT (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 68. 827). Die Fettsäuren werden nach Ansäuern der Seifenlsg. mittels Ä. ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Lösungsmittels gewogen. In der nach Ausfällung der Lipide zurückbleibenden wss. Lsg. wird das *Mucin* durch Essigsäure gefällt u. trocken gewogen. Endlich wird im Filtrat des Mucins die *Cholsäure* nach GOODMAN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 91; C. 1907. I. 489) durch Verseifen mittels starker KOH unter Druck und Ausfällung der freien S. mittels konz. HCl gewonnen, durch Umlösen mittels A. gereinigt und schließlich trocken gewogen. Das Verf., das bei der Anwendung auf 2 Proben von Mischgalle gute Resultate gab, soll zum Studium pathologischer Fälle Anwendung finden. (Biochem. Ztschr. 49. 120—29. 15/3. [23/1.]) . RIESSER.

Ernst J. Lesser, *Das Verhalten des Glykogens der Frösche bei Anoxybiose und Restitution. 3. Mitteilung.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unters. in folgenden Punkten zusammen. Am lebenden Tier findet sich auch beim glykogenarmen Frosche in den Sommermonaten der anoxybiotische Glykogenschwund, der etwa 50% des Gesamtglykogens in 2 Stdn. bei 20° ausmacht. In der Restitution findet im Sommer im Gegensatz zu den Winterfröschen eine sehr starke Neubildung von Glykogen statt, die von nahezu gleicher Größe wie der anoxybiotische Glykogenschwund ist. Durch Daueranoxybioseverss., d. h. Verss., bei denen die Tiere in Zwischenräumen von 2—3 Tagen 8-mal anoxybiotisch gemacht werden, kann man den Glykogengehalt des Frosches auch in der glykogenreichen Periode im Winter um 50% erniedrigen. Im Blute normaler Frösche läßt sich nach der Methode von MICHAELIS und RONA kein Zucker nachweisen. Nach Anoxybiose können geringe Mengen, etwa 0,07%, im Blute auftreten. — Geringe Mengen Zucker können nach Anoxybiose im Harn auftreten. Ihre Quantität ist gering. Sie finden sich meistens erst 6 Stdn. nach beendigter Anoxybiose, können aber auch ganz fehlen. Sofort nach Anoxybiose ausgedrückter Harn ist meist zuckerfrei. (Ztschr. f. Biologie 60. 388—98. 11/3. [21/1.] Mannheim. Lab. der städt. Krankenanstalten.) RONA.

Emil Aberdalden und Arthur Weil, *Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt der verschiedenen Bestandteile des Nervensystems an Aminosäuren. II. Mitteilung. Die Aminosäuren der grauen und weißen Substanz des Gehirns.* Nach Angaben von PETROWSKY beträgt der Gehalt an Eiweißstoffen, auf die Trockensubstanz des Gehirns bezogen, für die graue Nervensubstanz 55,37%, für die weiße 27,73%. Auf die frischen Hirnsubstanzen umgerechnet, bedeutet das jedoch bei dem sehr verschiedenen Wassergehalte (81,60% für grau, 68,35% für weiß) einen Eiweißgehalt von 10,2% für die Rinde und 8,8% für die weiße Substanz, so daß die Differenz bedeutend vermindert erscheint. Die Vf. fanden nun in Fortführung ihrer Unterss. über die Aminosäuren der peripheren Nerven und der weißen Rückenmarkssubstanz (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 207; C. 1913. I. 443) unter ihrer früheren Annahme eines Verlustes von 50%, daß vom Gesamtstickstoff bei der grauen Substanz ca. 64%, bei der weißen ca. 56% auf Aminosäuren entfallen. Von den isolierten einzelnen Aminosäuren ausgehend, findet man für beide Nervensubstanzarten einen Eiweißgehalt von 6—8%. Frische graue Hirnsubstanz, weiße Substanz, Rückenmark und periphere Nerven wiesen gute Übereinstimmung in Gehalt an vierzehn einzeln untersuchten Aminosäuren auf. Nichtsdestoweniger wird darauf hingewiesen, daß trotz dieser Übereinstimmung große Strukturunter-

schiede an den einzelnen Bausteinen bestehen können. Zur Unters. gelangte Gehirn von Rindern.

Experimenteller Teil. I. Graue Substanz. An ca. 40 entbluteten, gewaschenen und mit Fließpapier abgetrockneten Gehirnen wurde die Rinde mit einem Skalpell abgeschabt. Ausbeute: 3 kg graue und 5 kg weiße Substanz. An Monoaminosäuren, die durch Hydrolyse mit HCl, Veresterung des Rückstandes und fraktionierte Dest. isoliert wurden, wurden identifiziert: Alanin, Valin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Prolin, Leucin. — Serin und Phenylalanin sind, obwohl nicht sicher nachgewiesen, wegen der Analogie mit der weißen Substanz als vorhanden anzunehmen. Dagegen ist Glykokoll, wie im Rückenmark, nicht vorhanden. Leucin liegt wahrscheinlich in mehreren Isomeren vor. Tyrosin wurde in besonderer Portion aus dem Filtrate des Barytniederschlages gewonnen. Wie beim Rückenmark trat wieder eine in saurer Lsg. grüne, in alkal. rote Färbung auf. Histidin, Arginin und Lysin wurden aus dem Tyrosinfiltrate nach KOSSEL-STEUDEL erhalten. Tryptophan in Spuren vorhanden.

II. Weiße Substanz. Die Unters. wurde in gleicher Weise vorgenommen und ergab die gleichen Aminosäuren. Auffallend ist der hohe  $\text{NH}_3$ -Gehalt, von dem in der grauen Substanz nur geringe Mengen nachgewiesen werden konnten. Graue und weiße Substanz ergaben an Wassergehalt: 81,4, bzw. 71,3%, an Stickstoffgehalt: 1,66, bzw. 1,67%, an Aschegehalt: 1,53, bzw. 2,38%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 425—40. 7/3. [24/1.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Ernst Mayer, *Diastase im Säuglingsharn*. Die Unters. einer größeren Zahl von Säuglingsharnen auf *Diastase* nach dem Verf. von WOHLGEMUTH führt zu dem Ergebnis, daß das Ferment schon im ersten Lebensvierteljahr fast regelmäßig, aber in sehr geringer Menge, ausgeschieden wird. Auch im zweiten u. dritten Vierteljahr sind die Werte, obwohl im Durchschnitt höher, doch noch relativ niedrige. Später findet man dann mehr und mehr auch höhere Diastasemengen. Im übrigen sind die Schwankungen, selbst an einem Individuum an verschiedenen Untersuchungstagen, relativ große. Als Ausdruck pathologischer Komplikationen, speziell bei Nephritis, fand sich mehrere Male starke Herabsetzung des Diastasegehaltes des Harnes. (Biochem. Ztschr. 49. 165—67. 15/3. [26/1.] Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenh. Moabit) RIESSER.

Vald. Adersen, *Über die angebliche Tetanustoxin neutralisierende Wirkung des Neurins und des Betains*. Während eine neutralisierte Betainlsg. dem Tetanustoxin gegenüber ohne Wrkg. ist, vermag eine saure Lsg. bei ca. 15 Min. dauernder Einw. in vitro auf das Toxin dieses zu zerstören. Diese Wrkg. kann als einfache Säurewrkg. erklärt werden. Das gleiche gilt für das Neurin. Auch hier unterbleibt die „Neutralisation“ des Tetanusgiftes bei neutralen Lsgg. Säure- u. Alkalimengen entsprechender Acidität oder Alkalität bringen dieselbe Wrkg. hervor. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. T). 17. 135—40. 15/3. 1913. [29/11. 1912.] Kopenhagen. Serumlab. d. Kgl. Veterinär- u. landw. Hochschule.) PROSKAUER.

J. Grode und E. J. Lesser, *Über die Wirkung des diastatischen Fermentes auf das Glykogen innerhalb der Zelle*. Die Unterss. der Vff. zeigen, daß der *postmortale Glykogenschwund* in gewissen Wintermonaten nicht stattfindet, bzw. sich nur eine so geringe Abnahme des Glykogens zeigt, daß sie die Fehlergrenzen der Versuchsmethoden kaum überschreitet. Ebenso verhält sich der Muskel und das unreife Froschei. Werden jedoch die Zellen der erwähnten Organe mechanisch zerstört (durch Frierenlassen, Zerreiben), so tritt die Hydrolyse des Glykogens auf, u. zwar um so größer, je stärker die mechanische Einw. war. Daraus folgt, daß innerhalb

der intakten Zelle der überlebenden Organe ein Hindernis besteht, das das Zusammenkommen von Glykogen und Diastase verhindert. Über die Beziehungen dieses Befundes zur Pathogenese des Diabetes vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 60. 371—87. 11/3. [9/1.] Mannheim. Lab. der städt. Krankenanstalten) RONA.

Soichiro Miura, *Über das Wesen der Hämoglobinzerstörung bei der Organautolyse*. Bei der antiseptischen Organautolyse verschwindet, entsprechend den Angaben von HESS u. SAXL (Biochem. Ztschr. 19. 274; C. 1909. II. 846) zugesetzter Blutfarbstoff in kurzer Zeit. Es wird nachgewiesen, daß es sich bei dieser Erscheinung lediglich um eine Wrkg. der zugesetzten Antiseptica handelt, die eine Ausflockung des Blutfarbstoffes bedingen. Der schwach gefärbte Nd. mischt sich mit dem Organbrei u. entzieht sich so der direkten Beobachtung. Bestimmt man jedoch das Hämatin vor und nach der Autolyse, so findet man die gesamte Menge unverändert wieder. (Biochem. Ztschr. 49. 137—43. 15/3. [23/1.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

K. George Falk, *Studien über Enzymwirkungen*. Teil IV. *Notiz über das Vorkommen einer Urease in Ricinussamen*. (Teil III.: FALK, HAMLIN, S. 1294.) Vf. fand beim Studium der Einw. neutraler Substanzen zum Nachweis der lipolytischen Wrkg. in Ricinussamen, daß eine Harnstofflsg. nach einigen Tagen alkal. wurde. Die Alkalinität rührt von der B. von  $\text{NH}_3$  her. Durch Erwärmen in wss. Lsg. oder Suspension wird die Urease inaktiviert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 292 bis 294. März. [25/1.] New-York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)  
STEINHORST.

J. Gray, *Die Wirkungen hypertonscher Lösungen auf die Eier von Echinus*. Vf. hat früher gezeigt, daß bei der Kreuzung von *Echinus esculentus* ♀ mit *Echinus acutus* ♂ die Teilung der befruchteten Eier normal verläuft, während bei der umgekehrten Kreuzung: *E. acutus* ♀ mit *E. esculentus* ♂, schon bei der ersten Segmentierung sehr typische pathologische Abweichungen beobachtet werden. Während die Chromosomen sich zur Äquatorialplatte sammeln, schwillt eine größere Zahl von ihnen blasenförmig an oder ist mit mehr oder minder zahlreichen bläschenförmigen Gebilden besetzt. Für die Erkenntnis des Wesens dieses Vorganges ist das Verhalten normal befruchteter Eier der beiden *Echinus*arten gegen hypertonsche NaCl-Lsg. von Interesse. Behandelt man befruchtete Eier von *E. esculentus* mit hypertonscher NaCl-Lsg. (50 ccm Seewasser + 6 ccm 2 $\frac{1}{2}$ -m. NaCl-Lsg.), so sieht man auch hier ein Bläschen im Kern auftreten, das den oben beschriebenen zwar ähnlich sieht, das sich aber wesentlich durch seine Lage innerhalb der Kernmembran, sowie dadurch von jenen unterscheidet, daß seine Abstammung von einem Chromosom nicht sicher zu beobachten ist. Behandelt man dagegen in gleicher Weise die befruchteten Eier von *E. acutus*, so sieht man hier, ganz genau wie bei der beschriebenen Kreuzung, eine große Zahl von Chromosomen in der typischen Weise bläschenförmig entarten. Daraus ist zu schließen, daß bei der Entartung der von *E. esculentus* befruchteten Eier von *E. acutus* im wesentlichen der weibliche Kern beteiligt ist. Zur Erklärung dieser Vorgänge nimmt Vf. auf die Tatsache Bezug, daß hypertonsche Lsgg., ebenso wie die Befruchtung, die Durchlässigkeit der Eimembran ändern. Macht man nun die Annahme, daß der Grad der durch die Befruchtung bewirkten Permeabilitätsänderung abhängig ist von der Art des befruchtenden Spermatozoons, so ergibt sich daraus, daß das Ei von *E. esculentus* die durch das Spermatozoon von *E. acutus* hervorgerufene Änderung seiner Membrandurchlässigkeit ohne Schaden verträgt, wie es ja auch der ähnlichen Wrkg. hypertonscher Salzlsg. gegenüber widerstandsfähig ist. Das Ei von *E. acutus* dagegen, das auf die durch hypertonsche Lsg. bewirkte Durch-

lässigkeitsänderung mit Entartung seiner Chromosomen reagiert, ist ganz analog empfindlich gegenüber der durch das Spermatozoon von *E. esculentus* bewirkten Änderung der Permeabilität. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 1—6. 14/2. 1913. [28/10. 1912.] Cambridge. Kings College.) RIESSER.

Emil Aberhalden und Arno Ed. Lampé, *Richtigstellung der von E. Grafe der Arbeit von E. Grafe u. K. Turban: „Über Stickstoffretentionen bei Fütterung von Harnstoff“ angefügten Anmerkung.* (Vgl. S. 1121.) Polemik. Es wird vor allem die Behauptung zurückgewiesen, daß bei den Stoffwechselfers. der Vf. der „gefressene“ Stickstoff auch indirekt durch Zurückwiegen nichtgefressener stickstoffhaltiger Nahrung bestimmt sei. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 338—46. 6/2. [10/1.] Halle a/S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Emil Aberhalden, *Weitere Versuche über die synthetischen Fähigkeiten des Organismus des Hundes.* Durch über ein Vierteljahr ausgedehnte Fütterungsverss. wurde festgestellt, daß bei ausschließlicher Darreichung der einfachsten Bausteine der Nahrungsstoffe — wie sie bei deren vollständigen hydrolytischen Spaltung übrig bleiben — ein Hund 10 kg an Körpergewicht zunehmen u. obendrein seinen Pelz neu bilden kann. Die Nahrung bestand ausschließlich aus Aminosäuren, Fettsäuren, etwas Traubenzucker und Nucleosiden. Phosphatide u. ungespaltene Fette waren sicher nicht anwesend, sondern nur deren Bausteine. Auch das Fett wurde anfangs völlig durch Glycerin, Stearin-, Palmitin- und Ölsäure ersetzt; da aber Diarrhöen nicht ausblieben, mußte später stickstofffreier Speck gegeben werden. Ohne weiteres dürfen diese Befunde nicht auf andere Tiere übertragen werden. Pflanzenfresser, speziell Kaninchen, blieben bei analoger Fütterung nicht am Leben, Mäuse und Ratten zeigten fortwährend Diarrhöen. — Weiter wurde untersucht, welche Aminosäuren ersetzbar sind, d. h. vom Körper des Hundes selbst gebildet werden können.

Bei einem zweiten Tiere wurden deshalb der Nahrung (abgebautem Casein oder Fleisch) zeitweise *Tyrosin* u. *Tryptophan* entzogen. Es zeigte sich, daß diese Bausteine unentbehrlich sind, und daß das Fehlen von Tyrosin sogar auffallend schwere Symptome im Gefolge hat, vielleicht deswegen, weil das Tryptophan ein Ausgangsmaterial zur B. von Prodd. der inneren Sekrete darstellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 444—57. 7/3. [30/1.] Halle. Physiol. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

Otto Hirz, *Über den Einfluß des Phosphors auf den respiratorischen Stoffwechsel.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Für den Hungerstoffwechsel des Kaninchens zeigte sich, daß der respiratorische Stoffwechsel sowohl in seinen absoluten, wie relativen Werten mit fortschreitender Inanition eine fast gleichmäßige Abnahme erfährt. Nur bei Tieren mit fast ausschließlicher Eiweißverbrennung erfahren zwar die absoluten, nicht aber die relativen Gaswerte eine Verminderung. — Die N-Ausscheidung erfährt im Hunger meist schon am 2. Tage eine Steigerung u. bleibt weiterhin bei reichem Vorrat an N-freien Brennmaterialien entweder auf annähernd gleicher Höhe oder steigt in dem Maße an, als das Tier gezwungen ist, sein Organeisweiß mit in den Zerfall zu ziehen. — Der Gesamtstoffumsatz erfährt unter dem Einfluß der *Phosphorvergiftung* keine Herabsetzung, sondern eher eine geringe Steigerung. Für die Annahme der Entstehung von Fett aus Eiweiß liefern die Unters. keine Anhaltspunkte. Der Verbrauch des Fettes erleidet durch die Vergiftung keine Einschränkung, scheint vielmehr gesteigert zu sein. Auch der Kohlenhydratstoffwechsel erfährt durch die Phosphorvergiftung keine Einschränkung. Die Permeabilität der Gefäße erfährt unter dem Einflusse

der Phosphorvergiftung eine erhebliche Zunahme. (Ztschr. f. Biologie 60. 187—310. 6/3. 1913. [10/12. 1912.] Marburg. Pharmakol. Inst.)

RONA.

R. Lépine und Boulud, *Über die vergleichsweise Ausscheidung der beiden Nieren.* Verss. an Hunden haben ergeben, daß beim gesunden Hund in der Rückenlage der eine der beiden Harnwege in der Regel eine geringere und weit chloridärmere Harnmenge liefert als der andere, während, von Ausnahmefällen abgesehen, die Harnstoffmenge weniger differiert. Der Harnstickstoffkoeffizient war auf beiden Seiten der gleiche. In den Fällen, wo zur Anregung der Harnabsonderung reichliche Mengen von Zucker ins Blut eingespritzt worden waren, überstieg der Zuckergehalt in der kleineren Harnmenge den Gehalt an Chloriden. Diese Verschiedenheiten zwischen den Ausscheidungen der beiden Seiten beruhen ohne Zweifel zum Teil auf einem verschiednen großen Ausscheidungsvermögen der beiden Nieren, erklären sich aber vor allem durch die Ungleichheiten in der Resorption der verschiedenen Bestandteile des Harns in den Nieren. Die Abfallprodd. werden nicht resorbiert; daher differiert der Harnstoff auf den beiden Seiten weniger als das W. und die Chloride. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 754—56. [10/3.\*].)

DÜSTERBEHN.

Mario Ghiron, *Über die Nierentätigkeit. Nach mikroskopischen Beobachtungen am lebenden Organ.* Nach der unter schwachem Drucke in die Jugularvene einer Maus erfolgten Injektion weniger Tropfen einer unschädlichen Farbstofflg. (Methylenblau, Bismarckbraun, Anilinblau, Nigrosin, Kongorot) beobachtete Erscheinungen sprechen für eine rasche Eliminierung der Farbstoffsubstanzen seitens der Glomeruli, für Absorptions- und chemische Umwandlung eines Teiles derselben, seitens der Tubuli für Überführung in den Kreislauf. Die Tubuli haben wahrscheinlich eine doppelte Funktion: Aufrechthaltung des chemischen Gleichgewichtes in den Organflüssigkeiten und chemische Verarbeitung (besonders in der äußeren Epithelzone). Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 405—21. 14/3. Florenz. Mediz. Klinik der Univ.)

RONA.

Rudolf Cobet, *Über die Resorption von Magnesiumsulfatlösungen im Dünndarm und die Wirkungsweise der salinischen Abführmittel.* Die Sulfate bewirken im Darm eine lebhafte Sekretion. Von dem sezernierten Darmsaft wird das Kochsalz in den unteren Schlingen zurückresorbiert, die Fl. dagegen durch das sehr schlecht resorbierbare Sulfat festgehalten. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 325 bis 360. 14/3. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Emil Aberdalden und Arno Ed. Lampé, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Wirkung von Ammoniumsalzen, Glucosamin und Gelatine auf die Stickstoffbilanz.* Die bereits früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 82. 21; C. 1913. I. 722) veröffentlichten Verss. am Hunde wurden auf das Schwein ausgedehnt. Die Vf. beobachteten stets negative Stickstoffbilanzen. Gegenüber der Nachperiode war die Sparwirkung bei 28-tägiger Darreichung der Ammoniumsalze (Acetat, Citrat und Phosphat) unbedeutend, gegenüber der Vorperiode jedoch recht beträchtlich. Bei einem Hunde wurde der Einfluß größerer Mengen von Glucosamin unter zeitweisem Zusatz von Gelatine untersucht. Die Stickstoffausscheidung im Harn wurde dadurch nicht wesentlich herabgesetzt. Das Tier ging während der Gelatinefütterung an einem typischen Tetanus ein. Es dürfte dies der erste Fall einer sicher festgestellten Tetanuserkrankung vom Darne aus sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 409—24. 7/3. [24/1.] Halle. Physiol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

Hans Buchtala, *Über das Verhalten des Quecksilbers gegenüber dem menschlichen und auch tierischen Organismus bei den üblichen therapeutischen Applikations-*

*arien. Neue Methode für den quantitativen Nachweis des Quecksilbers im Harn und in organischen Geweben.* Im Eingang werden die Bestimmungsmethoden des Quecksilbers im Harn und in organischen Geweben besprochen und auf ihre Zuverlässigkeit miteinander verglichen. Die Abscheidung des Hg als Sulfid und sein Nachweis durch Dest. sind für klinische Unterss. nicht empfehlenswert; die Amalgamierungsmethoden, bei denen Zink, Kupfer und Gold als Amalgamierungsmittel verwandt werden, liefern zufriedenstellende Resultate. Im Anschluß wird die Methode des Vfs. zur *Bestimmung des Quecksilbers im Harn auf elektrolytischem Wege* beschrieben, nach der gleichzeitig mehrere Unterss. durchgeführt werden können. Nach Zerstörung des Harns mit Salzsäure und Kaliumchlorat und Überführung des Quecksilbers in das Chlorid wird die Elektrolyse vorgenommen, wobei als Kathode ein Goldblech, als Anode leitfähige Gaskohle dient. Bei einem Strom von 1—1,5 Ampère und 4—6 Volt beträgt die Abscheidungsdauer des Hg aus Harn 4—6 Stdn. Das Quecksilber wird alsdann aus der Goldelektrode durch Glühen ausgetrieben und aus der Gewichts-differenz berechnet. Durch Überführung des Hg in das Jodid erhält man einen anfangs gelben, später rot werdenden Ring, dessen Breite und Intensität der Gewichtsmenge entspricht.

Die Unterss. über die Resorption und Elimination des Quecksilbers wurden mit den therapeutisch am meisten gebrauchten Quecksilberverb. angestellt. Bei Schmierkurverss. ergab sich, daß die Haut nicht flüchtige Quecksilbersalze in ebenso großer Menge wie flüchtiges Hg aufnehmen kann. In beiden Fällen ist die Menge des täglich ausgeschiedenen Harns gering, seine D. niemals unter 1025. Gleiches Resultat wird bei Zufuhr des Hg auf dem Wege des Magendarmkanals mittels *Mergal* (Mercurosalz der Cholsäure) und *Merjodin* (dijodparaphenolsulfosaures Quecksilber) erzielt. Bei der Schmierkur wird jedoch mehr Quecksilber durch den Harn ausgeschieden. Zur intramuskulären Injektion wurde ungelöstes *Salicylquecksilber* und die l. *Salicylquecksilberpräparate Asurool* und *Enesol* angewandt. Bei ihrer Anwendung besteht in den durch den Harn ausgeschiedenen Quecksilbermengen kein wesentlicher Unterschied. Aus den Verss. muß weiter geschlossen werden, daß die Niere innerhalb 24 Stdn. nicht viel mehr als 10 mg Hg ausscheiden kann, ohne eine Schädigung zu erleiden. Bei intramuskulärer Injektion löslicher Quecksilberverb. wird ein Teil des Hg durch den Darm ausgeschieden, ebenso bei intravenöser Zufuhr. Bei letzterer ist die Ausscheidung des Hg durch die Nieren von Kaninchen eine bedeutend raschere und größere. Wegen zweier Verss., die die Verteilung des Hg im Körper eines Kaninchens bei intravenöser Applikation und interner Verabreichung dartun, muß auf das Original verwiesen werden. — Bei der Schmierkur und der innerlichen Verabreichung von *Mergal* wurde bei gleichzeitiger Verabreichung größerer Mengen von *Jodkalium* die Ausscheidungsgröße für Quecksilber erniedrigt. Bei intramuskulärer Injektion von *Salicylquecksilber* sind die Mengen des Hg in den Ausscheidungen bei gleichzeitiger Gabe von *Jodkalium* sehr schwankend, doch wird im allgemeinen die Ausscheidung auch hier erniedrigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 249—303. 6/2. 1913. [21/12. 1912.] Graz. Inst. f. med. Chemie d. Univ.)

FÖRSTER.

**Wolfgang Weichardt und Erwin Schwenk, Über ermüdend wirkende Eiweißspaltprodukte und ihre Beeinflussung.** Es wurde die Wirkung verschiedener chemischer Verb. auf höhermolekulare Eiweißspaltprodd. untersucht, die bei subkutaner Injektion Temperaturerniedrigung, Atemverlangsamung und das reine Bild des Sopors ohne Krämpfe hervorrufen. Die Darst. der Spaltprodd. geschah durch Elektrolyse. Aus der auf diese Weise erhaltenen steifen, gelatinösen Masse von stark alkal. Rk. ließ sich nach dem Neutralisieren durch Zentrifugieren ein klare Fl. gewinnen, aus der durch 4-stündige Dialyse die niedermolekularen Spaltprodd.

entfernt wurden. Die klare, gelbliche Lsg. enthält dann die höhermolekularen Spaltprodd., die *Kenotoxine* genannt werden. Die Lsg. ist im Eisschrank aufbewahrt einige Zeit haltbar; bei Zimmertemp. tritt rasch Anhäufung von niedermolekularen Spaltprodd. ein, die die reine Ermüdungswirkung trüben.

Die schädliche Wrkg. der hochmolekularen Eiweißspaltprodd. läßt sich durch gewisse Stoffe vermindern oder gänzlich beseitigen. Als besonders wirksam erwies sich ein Gemisch nicht identifizierter Substanzen, *Retardine* genannt, die durch Acetonextraktion aus abgebautem Eiweiß gewonnen werden. Ebenso wirksam sind Succinimid und Guanidinderivate. Phthalimid, Glutarsäureimid u. Piperidin zeigen deutlich entgiftende Wrkg., die aber bedeutend schwächer ist als die des Succinimids. Tetracarbonimid und Saccharin zeigen sich unwirksam, während Harnsäure u. Guanin entgiftend wirken. Allen wirksamen Verbb. ist ein *doppelt an Kohlenstoff gebundenes Stickstoffatom* gemeinsam. Ein quantitativer Unterschied tritt ein, wenn diese doppelte Bindung durch ein u. dasselbe Atom erfolgt, oder wenn dies durch verschiedene Kohlenstoffatome erfolgt. Die Unwirksamkeit des Tetracarbonimids erklärt sich wahrscheinlich aus seiner Eigengiftigkeit, die eine Beeinflussung verdeckt. (*Ztschr. f. physiol. Ch.* 83. 381—402. 25/2. 1913 [29/12. 1912.] Erlangen. Chem. Lab. d. Kgl. bakteriol. Untersuchungsanstalt.) FÖRSTER.

E. von Knaffl-Lenz und E. P. Pick, *Über das Verhalten der Plasteine im Tierkörper. 1. Mitteilung. Die Beziehungen der Plasteine zur Peptonvergiftung.* Bei der Einw. von Pepsin auf ein Gemisch von höhermolekularen und niedrigeren Eiweißspaltprodd., wie es z. B. im Wittepepton vorliegt, wird auf die höhermolekularen Hydrolyseprodd. eine synthetisierende Wrkg. ausgeübt, welche sich in der sog. *Plasteinbildung* äußert. Es wurde nun durch Verss. am Meerschweinchen geprüft, wie sich bei diesem Prozesse die Stoffe verhalten, welche die typische Peptonvergiftung auslösen. Es zeigte sich, daß die Toxine zum Aufbau der Plasteine mitverwendet werden; das von den Plasteinen abgetrennte Filtrat war relativ ungiftig. In den Plasteinen finden sich die *Peptontoxine* im entgifteten Zustande, die Plasteine waren nicht imstande, die typischen Erscheinungen der Peptonvergiftung hervorzurufen. Bei der Einw. von Pepsinsalzsäure (nicht aber von Pankreatin) auf die Plasteine können die giftigen Stoffe wieder abgespalten werden. Der Entgiftungsprozeß ist also ein reversibler Vorgang. Es liegt wahrscheinlich ein wirklicher chemischer Prozeß, keine bloße Adsorption vor, denn bei Zufügung von einfachen chemischen Substanzen wie  $\beta$ -Imidazolyläthylamin oder Tryptophan zeigt sich keine wesentliche Adsorption dieser einerseits durch die Giftwrkg., andererseits durch die Br-Rk. nachweisbaren Verbb. Der Umstand, daß  $\beta$ -Imidazolyläthylamin nicht zur Plasteinbildung verwendet wird, deutet darauf hin, daß die Giftwrkg. von Pepton WITTE nicht auf dieser Substanz beruht, sondern wahrscheinlich höhermolekularen Spaltprodd. zuzuschreiben ist. (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak.* 71. 296—310. 27/2. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Charles W. Edmunds, *Die Wirkung von Eiweißgiften auf Hunde; eine anaphylaktische Studie.* Das im Spaltungsprod. des Eiweißmoleküls enthaltene VAUGHANSSCHE Gift (*Journ. Infect. Dis.* 1907. Maiheft) bringt bei intravenöser Einverleibung dieselben Symptome bei Hunden hervor, die bei ihnen im Zustande des akuten anaphylaktischen Shocks beobachtet sind. Ein Unterschied besteht darin, daß im letzteren Falle das Blut seine Koagulationsfähigkeit verlieren kann, was bei den Spaltungsprodd. nicht der Fall ist. (*Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap.* I. Tl. 17. 105—34. 15/3. 1913. [24/11. 1912.] Pharmak. Lab. d. Univ. von Michigan.) PROSKAUER.

**Artur von Korschegg**, *Über Beziehungen zwischen Herzmittel und physiologischer Kationenwirkung*. Die in mancher Beziehung ähnliche Wrkg. des Ca und der Digitaliskörper veranlaßte eine nähere Unters. über das Verhalten und die gegenseitige Beeinflussung von  $\text{CaCl}_2$  u. Strophantin an den mit RINGERScher Lsg. durchspülten Froschherzen. Es zeigte sich, daß Strophantin das Ca in der RINGERSchen Lsg. bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen vermag, indem der Zeitpunkt des bei Durchspülung des Herzens mit Ca-freier RINGERScher Lsg. eintretenden Herzstillstandes durch *Strophantin* wesentlich hinausgeschoben wird, und indem an einem infolge Abwesenheit von Ca stillstehenden Herzen durch Strophantin wieder Pulsationen des Ventrikels und Vorhofs ausgelöst werden können. Strophantin ist jedoch kein voller Ersatz für Ca, denn es wirkt nicht mehr an dem durch Ca- und K-freie Lsg. stillgestellten Herzen. Im Gegenteil wird der Stillstand eines mit Ca- und K-freier Lsg. durchspülten Herzens durch Strophantinzusatz beschleunigt. Ein derartiger Stillstand wird durch Zusatz von KCl wieder aufgehoben. Es scheint, daß die Strophantinwrkg. der des K funktionell antagonistisch ist, indem es an dem, infolge der Ca-Freiheit K-vergifteten Herzen K-entgiftend wirkt. Umgekehrt wird ein durch K vergiftetes Herz durch Strophantin wieder zum Schlagen gebracht. Der Antagonismus ist also ein gegenseitiger. Im Gegensatz zum Strophantin ist die positiv inotrope Wrkg. von Adrenalin, Campher und Kaffein an die Ggw. von Ca gebunden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 251—60. 27/2. Graz. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**James Grier**, *Die Beziehung zwischen chemischer Struktur und physiologischer Wirkung. Die aliphatischen Verbindungen*. Eine eingehende Besprechung der Tatsachen nach der einschläglichen Literatur. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 430—33. 29/3. [19/3.\*] Edinburgh. Vortrag vor d. Pharm. Soc. of Great Britain.) GRIMME.

**M. Cloetta**, *Über die Wirkung des Scopolamins*. Erwiderung auf die Einwände CUSHNYS (S. 827). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 290—92. 27/2.) GUGGENHEIM.

**Richard Siebeck**, *Über die Wirkung des Kaliumchlorids auf Frostmuskeln*. (Vgl. S. 313.) In neutraler isotonischer KCl-Lsg. werden die Muskeln rasch un-erregbar und nehmen an Gewicht zu. Diese Wrkg. ist noch nach einigen Stdn. nach einer Gewichtszunahme um etwa 20% vollkommen reversibel. Organe, an denen durch Gefrieren und Auftauen Strukturteile zerstört sind, nehmen in KCl-Lsgg. nicht an Gewicht zu, „quellen“ aber in alkal. Lsgg. Durch Reizung mit faradischen Strömen wird die Gewichtszunahme in KCl-Lsg. beschleunigt. Saure Rk. (Kohlensäure, Essigsäure) hat auf das Verhalten des Muskelgewichtes weder in RINGERScher, noch in KCl-Lsg. einen deutlichen reversiblen Einfluß. Durch alkal. Rk. ( $\frac{1}{1000}$ -n.  $\text{NH}_3$ ) wird die Gewichtszunahme in KCl-Lsg. beschleunigt. In Narkose wird die Gewichtszunahme der Muskeln in KCl-Lsg. beschleunigt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 316—24. 14/3. Heidelberg. Mediz. Klinik der Univ.) RONA.

**Baron E. Maydell**, *Zur Frage des Magensekretins*. Bei subcutaner Injektion von *Magensekretin* bei Hunden wurde jedesmal Magensaft abgesondert, und zwar waren nur die Extrakte aus der Schleimhaut des Pylorusteiles wirksam, die aus anderen Abteilungen des Magens ohne Wrkg. Pankreassekretin treibt keinen Magensaft. Andauerndes (5—10 Min. langes) energisches Kochen zerstört das Sekretin, Überschuß an Alkali schwächt die Wrkg. Die Gesamtacidität des Saftes, sowie die Menge der freien HCl des unter Einw. des Sekretins erhaltenen Magen-



saftes kommt den Werten des „psychischen“ Saftes sehr nahe. (Vgl. Original.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 150. 390—404. 14/3. Kiew. Physiolog. Lab. d. Univ.)

RONA.

Soichiro Miura, *Über die Einwirkung des Methylalkohols auf das zirkulierende Blut.* Injektion von 10 ccm reinen Methylalkohols führte bei 2 Kaninchen zu einer schweren Anämie, gekennzeichnet durch starke Abnahme der Zahl der roten Blutkörperchen und gleichzeitige absolute Zunahme der Leukocyten. In zwei anderen Kaninchenverss. blieb, trotz höherer Dosis, die Verminderung der Erythrocytenzahl aus, aber auch in diesen Fällen weist die Abnahme der Lymphocyten mit gleichzeitiger relativer Zunahme der pseudoeosinophilen Zellen auf eine Beeinflussung des blutbildenden Apparates, ebenso wie die auch in diesen Verss. gelegentlich beobachtete Hämoglobinurie. In einem Vers. am Hunde, dem 40 ccm Methylalkohol injiziert wurden, war ebenfalls lediglich das relative Verhältnis der weißen Blutkörperchen gestört. (Biochem. Ztschr. 49. 144—51. 15/3. [23/1.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

R. Boehm, *Über die Wirkungen des Veratrins und Protoveratrins.* Die am Froschherzen, an den Nervenstämmen und am Skelettmuskel ausgeführten Verss. haben den Vergleich der Wrkkg. des Veratrins (Cevadin) und des Protoveratrins zum Gegenstand. Am Froschherzen erwies sich die Intensität der Wrkg. des Protoveratrins viel größer als die des Veratrins; die maximale Wrkg., der diastolische Stillstand, erfolgt bei einer Giftkonzentration von 1 : 10<sup>5</sup>. Beim Veratrin zeigt sich die maximale Wrkg. (systolischer Stillstand) bei einer Konzentration von 1 : 550. Am N. ischiadicus besitzt das Veratrin eine größere Wirksamkeit (Hemmung der Reizleitung) als das Protoveratrin. Am Muskel (Gastrocnemius) zeigt auch das Protoveratrin die spezifische Wrkg. des Veratrins (Veratrinzuckung), die Intensität ist aber eine schwächere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 269—89. 27/2. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

E. Salkowski, *Über das Verhalten des jodparanucleinsäuren Eisens im Organismus.* Die Zusammenfassung des Vfs. führt die Ergebnisse der Arbeit in folgenden Sätzen an. Durch die Einw. von Jod auf paranucleinsäures Eisen (Triferrin) entsteht eine Jod in organischer Bindung enthaltende Eisenverb. mit einem Gehalt von rund 8% Jod (Jodtriferrin). Fütterung mit dieser Substanz verursacht bei Tieren keine erkennbaren Störungen. Selbst in hohen Dosen wird das Jod vollständig resorbiert, das Fe nur zum Teil. Der Fe-Gehalt der Leber steigt bei der Verfütterung des Jodtriferrins auf das Dreifache an. In organischer Bindung ließ sich kein Jod im Organismus nach der Verfütterung nachweisen. Im Harn erscheint das eingegebene J überwiegend als Alkalijodid, ein kleiner Teil als eine jodhaltige, aromatische S. Die Ausscheidung des J überdauert die Einführung des Jodtriferrins um etwa 3 × 24 Stdn. (Biochem. Ztschr. 49. 152—64. 15/3. [26/1.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hugo Kühl, *Die Desinfektion in Krankenhäusern und Sanatorien.* Eine eingehende Besprechung der neueren Arbeiten über Desinfektionsmittel und -apparate zur Raum- und Kleindesinfektion. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Zentralhalle 54. 315—21. 27/3.)

GRIMME.

Pio Lami, *Über einige analytische Untersuchungen über die Weine.* Nach einer

XVII. 1.

101

Zusammenstellung von Analysen zahlreicher Weine spezieller Traubensorten gibt Vf. die Mittelwerte für naturreine Weine des Bezirks Forlì:

Gefundene Werte	Klassifizierung der Reben			
	Trebbiano	Albana	Canino	Sangiovese
D. des Weins . . . . .	0,9953	0,9985	0,9981	0,9962
D. des Destillats . . . . .	0,9870	0,9855	0,9894	0,9864
Alkohol (Vol.-%) . . . . .	9,66	10,96	7,66	11,16
Totalextrakt (in 1 l) . . . . .	20,20	31,924	27,740	23,928
Reinextrakt (in 1 l) . . . . .	18,382	24,584	26,204	22,754
Glucose (in 1 l) . . . . .	1,818	7,340	1,536	1,174
Asche (in 1 l) . . . . .	2,480	2,284	2,580	2,808
Alkalinität der Asche ( $K_2CO_3$ ) (in 1 l)	1,728	1,576	1,161	1,410
Gesamtsäure (Weinsäure) (in 1 l) . .	6,600	8,820	8,700	7,320
Fixe Säure (in 1 l) . . . . .	5,520	6,360	7,740	6,450
Flüchtige Säure (in 1 l) . . . . .	1,080	2,460	0,960	0,870
NaCl (in 1 l) . . . . .	0,304	0,211	0,300	0,311
N (in 1 l) . . . . .	6,0702	0,108 108	0,056 46	0,168 48
Gesamtweinstein (in 1 l) . . . . .	1,1292	2,0702	3,0112	3,575
Aldehyde im Destillat (in 1 l) . . . .	0,013 55	0,0305	0,018 07	0,012 80
CaO (in 1 l) . . . . .	0,0644	0,078 96	0,053 45	0,092 41
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (in 1 l) . . . . .	0,307	0,430	0,121	0,390
$P_2O_5$ (in 1 l) . . . . .	0,063 976	0,105 46	0,035 186	0,078 52
Nitrate (in 1 l) . . . . .	negativ	negativ	negativ	negativ

Best. des Alkohols. Es wurden vergleichende Unterss. angestellt mit dem Ebullioskop und den verschiedenen Destillationsmethoden. Es ergab sich, daß man bei der Dest. die besten Resultate erhält, wenn der Wein mit MgO alkalisiert wurde und nach Zusatz von einigen cem wss. Tanninlg. destilliert wurde. Die Resultate mit dem Ebullioskop fielen stets niedriger aus. — Best. der Säure. a. Flüchtige Säure. 50 cem Wein werden mit 25 cem neutralem 95%ig. A. gemischt und bei gelinder Wärme 50 cem abdestilliert. Kühler mit W. nachspülen. Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. g Weinsäure in 1 l = verbrauchte cem  $\frac{1}{10}$ -n. KOH  $\times$  0,015. — b. Gebundene Säure. 50 cem Wein werden nach Zusatz von 5 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Weinsäurelg. wie bei a. destilliert. — c. Best. der freien  $H_2SO_4$ . Quantitative Best. auf Grund der Leitfähigkeit. — Best. des Chlors. Der Wein wird mit Tierkohle entfärbt, mit MgO neutralisiert und das Filtrat mit  $AgNO_3$  titriert. (Indicator  $KCrO_4$ .) — Best. der Aldehyde im Destillat. Der Gehalt des Destillats an Aldehyden ist der beste Maßstab für die Menge der Aromastoffe des Weins. Sie wurde ausgeführt mit Kupferreagens. — Best. der Stickstoffsubstanz. Es ist zu unterscheiden zwischen N aus den Albuminen und dem aus dem Farbstoffe und anorganischen N-Verbb. Zur Best. der Nitrate wurde mit Zinkstaub destilliert. Der organische N ist von größter Wichtigkeit für den Lebensprozeß der Gärungsfermente. Weine, die mit Gelatine, Casein oder Eiweiß geklärt sind, werden einen unnatürlich hohen Gehalt organischer N-Verbb. aufweisen. Die Best. der mineralischen und organischen N-Verbb. ist bei der Weinbereitung und in der Nahrungsmittelchemie von größter Wichtigkeit, vor allem wenn einwandfreie Vergleichswerte von unverfälschten Weinen derselben Art und desselben Bezirks vorliegen. (Boll. Chim. Farm. 51. 849—62. Dez. 1912. Verona. Farmacia dell'Ospedale Maggiore.)

GRIMME.

Giovanni Issoglio, *Das Sauerwerden und sein Einfluß auf den Farbstoff des Weins*. Die pathogenen Keime des Weins lassen sich in zwei Gruppen einteilen,

zur ersten gehören diejenigen, welche vor allem den Alkohol befallen, ihn in W. + CO<sub>2</sub> oder in Essigsäure zersetzend. Hierbei bleiben die Farbstoffe intakt. Die Vertreter der zweiten Gruppe sind vor allem dem Farbstoff schädlich, besonders in Ggw. von Luft. — Dampft man einen sauer gewordenen Wein auf dem Wasserbade zur Trockne ein und nimmt den Rückstand wieder in W. auf, so verbleibt ein brauner, käsiger, flockenartiger Rückstand. Gesunder Wein liefert bei dieser Behandlung eine leuchtend rote klare Lsg. Korrespondierende Verss. unter Ausschluß von Luft und Wärme hatten dasselbe Ergebnis, so daß also Oxydationsvorgänge ausgeschlossen sind. Die Analyse der braunen Flocken ergab, daß sie N-frei sind u. stets in Spuren Eisen enthalten. Der braune Farbstoff wird jedoch nicht nur durch Wärme ausgeschieden, sondern auch durch Zusatz einer gewissen Menge eines Elektrolyts zum Weine, wie folgende Tabelle zeigt. Verss. mit gesundem Wein sind zum Vergleich mit angeführt:

Zusatz einer gesättigten Lsg. von	Gesunder Wein	Sauer gewordener Wein
NaCl	Ganz leichte Trübung	{ Der ganze Farbstoff fällt in braunen Flocken aus Brauner, flockiger Nd. Desgl. Reichlicher, brauner Nd. Äußerst geringe Einw. Geringe Einw.
KCl	{ Krystallinischer, weißer Nd. } von Weinstein Desgl. Geringer Nd. Ohne Einw. Desgl.	
NH <sub>4</sub> Cl		
MgSO <sub>4</sub>		
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		

Der durch Elektrolyte ausgefällte braune Nd. ist wl. in Eiswasser, reichlich l. in w. W. Eine wss. Lsg. gibt nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade einen braunschwarzen, in W. unl. Rückstand. Die Rkk. auf Önocyanin fallen bei sauer gewordenem Wein vollständig verschieden wie bei gesundem Wein aus. So wird gesunder Wein mit Ätzkalk graugrün, sauer gewordener kaffeebraun, mit Borax (10%) violettgrau, resp. graubraun, mit Aluminiumacetat (10%) lilaweinig, resp. malagafarben, mit Soda (2,5%) in der Kälte grünblau, resp. graubraun, in der Wärme kastaniengrün, resp. kastaniengelb, mit Alaun + Soda entsteht ein grünblauer, resp. schmutziggrauer Lack und eine flaschengrüne, resp. farblose Lsg. (Giorn. Farm. Chim. 62. 105—12. März. [Februar.] Turin. Städt. chem. Lab.) GRIMME.

W. I. Baragiola und O. Schuppli, *Chlorarme Weine aus chlorreichen Böden*. Die Vff. bringen Analysenzahlen für drei Küstenweine von äußerst chlorreichem Boden, woraus man folgern kann, daß ein erheblicher Chlorgehalt des Weins nicht durch Aufnahme von Chlorverb. aus dem Boden, sondern durch Benetzung der Trauben mit Meerwasser bei Sturm, Überschwemmung etc. bedingt sein wird. Nachstehend die ermittelten Werte:

	Weißwein	Roséwein	Rotwein
Asche (g im l) . . . . .	2,00	1,96	2,54
Aschenalkalitätszahl . . . . .	8,2	8,3	8,0
Cl' (g im l) . . . . .	0,009	0,021	0,051
K' (% der Asche) . . . . .	36,2	32,8	40,0
Na' (% der Asche) . . . . .	2,2	2,8	1,4.

(Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 177—78. 29/3. Wädenswil. Chem. Abteil. dar Schweiz. Versuchsanstalt.) GRIMME.

J. Fiehe und Ph. Stegmüller, *Beitrag zur Kenntnis ausländischer Honige*. Vff. teilen Auszüge aus den Konsulatsberichten über den Verkehr mit Honig in den Erzeugungsländern [Österreich, Ungarn, Rußland (allgemeines) und Gouvernements Ufa, Polen, Kiew, St. Petersburg], Italien, Spanien, Portugal, Griechenland, Vereinigten Staaten von Amerika, Mexiko, Brasilien (allgemeines, Santa Catharina, Parana, Sao Paolo), Argentinien, Chile, Cuba, Jamaica, Australien] mit. Proben aus diesen Ländern wurden untersucht, um festzustellen, welchen Schwankungen in der Zus. die einzelnen Honige unterliegen, und ob die an deutschen Honigen gesammelten Erfahrungen u. Beurteilungsgrundsätze sich auch auf Auslandshonige anwenden lassen. Insbesondere sollten auch die neueren Verff. zur Prüfung von Honig auf künstlichen Invertzucker an diesen Honigen erprobt werden. Die weiteren Erhebungen im Auslande über die Ernährung der Bienen, ihre teilweise künstliche Fütterung, die Art der Honiggewinnung, die Preisverhältnisse von Honig, Zucker, Honigersatzmitteln u. dgl. m. sollten dazu beitragen, ein klares Bild über die Honigerzeugung und über den Imkereibetrieb des Auslandes zu gewinnen und in Verb. mit den Untersuchungsergebnissen eine zutreffende Beurteilung der Auslandshonige zu ermöglichen. Es werden die Untersuchungsergebnisse von 112 Proben Auslandshonige in Tabellen mitgeteilt, daneben wird noch eine Zusammenstellung der wichtigsten Untersuchungsergebnisse (höchste, niedrigste und mittlere Zus.) gegeben. Es folgt die Schilderung der angewandten Untersuchungsverff. (vgl. auch „Entwurf zu Festsetzungen über Honig“, herausgegeben vom Kaiserl. Gesundheitsamt, Berlin 1912, sowie FIEHE u. STEGMÜLLER, Arbb. Kaiserl. Gesundh.-Amt 40. 305; C. 1912. II. 959) u. die Besprechung der Untersuchungsergebnisse, wie *äußere Eigenschaften und Wassergehalt*. Dieser schwankte zwischen 14,94—24,28% und betrug im Mittel von 111 Honigen 18,3%, der *Invertzuckergehalt* lag zwischen 61,96 u. 78,84%, im Mittel bei 73,48%; nur 3 Honige waren rechtsdrehend, von diesen war einer als Coniferenhonig bezeichnet, enthielt 64,8% Invertzucker und nicht unwesentliche Mengen Honigtau. Der *Rohrzuckergehalt* bewegte sich zwischen 0,12—15,4% und betrug im Mittel 2,42%. Nur ein Vusperkrauthonig aus Ungarn, zwei Proben aus Spanien (Rosmarin- u. Orangenblütenhonig) und ein Luzernehonig aus Utah hatten über 10% Rohrzucker. Die Annahme, daß vielleicht Rosmarin- und Orangenblütenhonige ganz allgemein einen abnorm hohen Rohrzuckergehalt aufzuweisen haben, ist nicht haltbar. — Der *zuckerfreie Trockenrückstand* („Nichtzucker“) schwankte zwischen 1,75 u. 13,42%, im Mittel 6,84%; die höchsten Werte wiesen die Honige mit Coniferentracht auf. — Im Hinblick auf unsere geringe Kenntnis über die Art der *Säuren des Honigs* wurde davon Abstand genommen, die S. des Honigs als Ameisensäure zu berechnen; sie wurde in n. Lauge in 100 g Honig ausgedrückt. Die Werte lagen zwischen 0,6 u. 4,44% u. betragen im Mittel 1,79%. — Ihre Ansicht über den *Wert der Eiweißfüllung nach Sund* haben Vff. (l. c.) früher angeführt.

Das Verf. von LEY zur Prüfung auf künstlichen Invertzucker läßt bei einem positiven Ausfall noch keineswegs auf die Ggw. dieses Invertzuckers schließen, dagegen hat sich das *Fiehesche Verf.* bei der Unters. der Auslandshonige gut bewährt. Drei aus Rußland stammende Honige wiesen Rkk. auf, die zu Zweifeln hätten Anlaß geben können; außerdem gab ein brasilianischer Honig stärkere Färbungen mit Resorcinsalzsäure. Von diesen vier Honigen lieferte aber nur ein Honig Färbungen, die über  $\frac{1}{2}$  Stde. beständig waren; sie waren als stark erhitzt zu bezeichnen. Die als „pasteurisiert“ bezeichneten russischen Honige reagierten sämtlich negativ, obwohl sie nach den Konsulatsberichten eine längere Erhitzung durchgemacht haben. Diese Erhitzung hat sich aber in n. Grenzen gehalten, was aus den Eigenschaften der Honige und aus der Ggw. von Diastase hervorgeht.

Die *Aschenmenge* bewegte sich zwischen 0,027—0,673% und lag im Mittel bei

0,15%. Die höchste Aschenmenge fand sich bei Honigen mit Couiferentracht, die niedrigste bei spanischen Rosmarin- u. Thymianhonigen. Von den gesamten Honigproben enthielten 37 unter 0,1% Asche; sie entstammten durchweg den Klassen der Leguminosen und der Labiaten; ähnlich verhielten sich Orangenblütenhonige. Ein Gehalt an Honigtau erhöht die Aschenmenge. — Der *Phosphatgehalt* der Honige nach der Veraschung schwankte von 0,0075—0,0932% ( $\text{PO}_4$ ), im Mittel lag er bei 0,0198%. Auf die Asche berechnet, ergaben sich Phosphatmengen von 5,7—35,5%. — Bei der Best. der *Alkalität der Asche* gegen Azolithminpapier als Indicator wurde eine geringere Alkalitätszahl ermittelt, als durch Titration gegen Methylorange. Die Alkalitätszahlen liegen durchweg zwischen 10 u. 15 u. unter-schritten in den seltensten Fällen 10 um ein Geringes.

In einem Anhang wird einmal die Ein- und Ausfuhr von Honig- und Kunst-honig in das Deutsche Reich u. aus demselben in den Jahren 1897—1909 tabella-risch aufgeführt, und dann die Einfuhr aus den einzelnen Ländern in den Jahren 1900—1909. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 44. 78—149. März. Chem. Lab. d. Kaiserl. Gesundh.-Amtes.)

PROSKAUER.

## Pharmazentische Chemie.

O. Hinsberg, *Zur Geschichte der Entdeckung der synthetischen Antipyretica*. Es werden einige Angaben berichtigt, die EICHENGRÜN (S. 953) über die Arbeiten des Vfs. gemacht hat. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 158—59. 14/3. [12/2.] Freiburg i. B.)

JUNG.

G. Mane, *Prüfung von Hexamethylentetramin nach dem D. A.-B. V.* Mit Be-zugnahme auf die Arbeiten von RICHTER (vgl. S. 1452) über Trübung von Hexa-methylentetraminlsgg. auf Zusatz von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  infolge eventueller B. von kom-plexen Ba-Hexamethylentetraminverb. teilt Vf. mit, daß diese Trübung ihren Grund in der Benutzung von nicht ausgekochtem W. ( $\text{CO}_2$ -haltig) und geringem Gehalte von  $\text{NH}_3$  in der Lsg. eine einfache Erklärung findet. (Pharmaz. Ztg. 58. 257. 29/3. Sonderburg auf Alsen.)

GRIMME.

M. I. Wilbert, *Fortschritte in der Pharmazie*. Vierteljahresbericht über die wichtigste Literatur betreffend Pharmazie u. Medizin. (Amer. Journ. Pharm. 85. 122—32. März. Washington, D. C.)

GRIMME.

*Neue Arzneimittel und pharmazentische Spezialitäten.* Larosan ist Casein-calcium, weißes, geschmackloses, in W. l. Pulver. — Salinifer ist ein leicht resor-bierbarer Hautereme mit ca. 15% NaCl, der als Ersatz für lokale Soolbäder bei rheumatischen und neuralgischen Erkrankungen als Einreibungsmittel Anwendung finden soll. — Secalysat Bürger ist ein aus Secale cornutum bereitetes Dialysat, welches außer den wirksamen Bestandteilen der Droge 2,5—5% salzsaures Cotarnin enthält. — Placentapepton ist ein Präparat, welches zum Nachweis der Schwanger-schaft mittels der optischen Methode dienen soll. — Citrospirinum compositum werden Tabletten genannt, von denen jede 0,005 g Morphinechlorhydrat und 0,5 g Citrosprin, eine Mischung aus Acetylsalicylsäure und Kaffeicitrat, enthält. — Igbusan wird ein lanolinhaltiger, weicher Hautereme genannt. — Igebin, ein neues Antipyreticum und Antineuralgicum, besteht in der Hauptsache aus Dimethyl-aminophenyldimethylpyrazolon, sowie geringen Mengen eines Chinarindenalkaloids und dem wirksamen Prinzip der Colanuß. — Perrheumal wird eine Salbe genannt, die 10% der Ester des tertiären Trichlorbutylalkohols mit der Salicylsäure und

Acetylsalicylsäure enthält. — *Terpinomenth* ist ein Inhalationsmittel, welches Menthol, Latschenkiefernöl, Eucalyptusöl und rektifiziertes Terpentinöl enthält.

*Hypophysin* ist das schwefelsaure Salz der wirksamen Substanz der Hypophyse in 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. wss. Lsg. Man behandelt das von Eiweißstoffen befreite Hypophysenextrakt mit Alkaloidfällungsmitteln, wie Phosphorwolframsäure, filtriert den Nd. ab, zerlegt ihn mit Ba(OH)<sub>2</sub>, entfernt den Überschuß an letzterem durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und dampft das Filtrat im Vakuum zur Krystallisation ein. Das Sulfat bildet schwach gelb gefärbte, gut ausgebildete, linksdrehende Krystalle, ll. in W. mit schwach saurer Rk., swl. in A., Aceton, Essigester. Die alkal. Lsg. gibt mit diazotierter Sulfanilsäure Rotfärbung, mit Kupfersulfat Violettfärbung (PAULYSche Rk., bezw. Biuretreaktion). Ist ein Gemisch von 4 verschiedenen, wohldefinierten Verbb. — *Leptynol* ist eine kolloidale Lsg. von Wollfettpalladiumhydroxydul in fl. Paraffin, die pro cem 25 mg Pd enthält und subcutan als Entfettungsmittel zur Anwendung kommt. — *Paracodin* ist Dihydrocodein, Nadeln, F. 65°, l. in W. Das Chlorhydrat und Tartrat sind ll. in W., das Sulfat ist zerfließlich. — *Solargyl* ist eine Verbindung von Silberoxyd mit Proteosen und deren Abbauprod. Kleine, metallisch glänzende, licht- und luftbeständige Blättchen, die 30% Ag enthalten, in den organischen Lösungsmitteln unl., in W. aber mit rotbrauner Farbe ll. sind und unzers. sterilisiert werden können. — *Cymarin*, ein neues Herzmittel, ist die wirksame Substanz des Extr. Apocyni cannab. indic. in krystallinischer Form. — *Seidenpepton*-Höchst ist ein in W. sl., relativ einheitliches Präparat von hohem Tyrosingehalt, welches vor allem als Diagnosticon auf peptolytische Fermente dienen soll. — *Albvl* besteht nach MADSEN aus ca. 54% Acetylsalicylsäure, 29% Natriumsalicylat, 16–17% Caseinnatrium, 0,6% W. und Spuren von freier Salicylsäure. — *Artemidol* werden Tabletten genannt, die ein Extrakt aus Artemisia abrotamum enthalten. — *Eupepsin* ist ein sehr alkoholarmen Verdauungswein mit Pepsin und HCl, der mit Chartreuseilikör aromatisiert ist. — *Neurokardin* ist ein aus dem Wurzelstock einer Piperaceenart gewonnener Extrakt. — *Pichigonal* werden Gelatinecapseln genannt, welche Extrakte von Pichi-Pichi (*Fabiana inbricata*) und Zea Mays, sowie Sandelholzöl enthalten. — *Terpacid* ist reines, durch Oxydation von Fenchylalkohol gewonnenes Fenchon, rechtsdrehend, Kp. 193–196°, D. 0,950. (Pharmaz. Ztg. 58. 119. 8/2. 130. 12/2. 148. 19/2. 156. 22/2. 191–92. 5/3. 229. 19/3. 257–58. 29/3. 267–68. 2/4.; Pharm. Zentralhalle 54. 264–65. 13/3.; Apoth.-Ztg. 28. 222. 26/3.)

DÜSTERBEHN.

**Richard Brieger**, *Beiträge zur Prüfung von Spezialitäten*. Vf. hat im Auftrage der Genossenschaft schlesischer und posenscher Apotheker eine Reihe galenischer Präparate untersucht und für mehrere derselben Prüfungsvorschriften aufgestellt. Berichtet wird über die Ergebnisse der Unters., bezw. Prüfung von Lecithinalbumin, Kalium sulfogujacolicum, Lebertranemulsion, Jodeisenlebertran, Eisen- und Eisenmanganliquores, Balsamum mentholi, Liquor Formaldehydi saponatus. (Apoth.-Ztg. 28. 196–98. 15/3. 204–5. 19/3. 213–14. 22/3. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**O. Anselmino**, *Kephalidon*. Kephalidon ist ein Gemisch von bromwasserstoffsaurem Aminoacet-p-phenetidin, Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon und Kaffein, welches sich durch Chlf. und PAe. trennen läßt. (Apoth.-Ztg. 28. 214–15. 22/3. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**Kunze**, *Extractum Hydrastis fluidum*. Vf. weist darauf hin, daß der Hydrastin-gehalt des Extraktes im Laufe der Aufbewahrung erheblich zurückgehen kann. —

Über die gleiche Beobachtung berichtet an derselben Stelle F. SCH. (Apoth.-Ztg. 28. 223. 20/3.) DÜSTERBEHN.

## Analytische Chemie.

**N. Tarugi**, *Das Pieruccische Kohlepapier für Untersuchungen auf trockenem Wege*. Durch Anwendung des Kohlepapiers von PIERUCCI wird der Gebrauch des Lötrohres unnötig, man braucht keine Kohlestücke mehr, keine Glühröhren, es genügt die Beobachtung der Flammenfärbung und des Beschlages. Der Gebrauch ist sehr einfach: Man taucht das Papier einige cm lang in die zu untersuchende Lsg. und bringt in die Flamme. In ihrem äußeren Teile wird man die charakteristischen Färbungen der Metalloxyde sehen, in einer untergehaltenen Porzellanschale kann man leicht die gebildeten Metallkörnchen oder -blättchen auffangen. Feste Verbb. werden einfach auf das Papier aufgelegt. Schwer aufschließbare Verbb. werden nach dem Behandeln des Papiers mit Sodalsg. geglüht oder in Sodalsg. gel. und mit der Lsg. das Papier getränkt. (Boll. Chim. Farm. 51. 862. Dez. 1912. Pisa. Chem.-pharm. Inst.) GRIMME.

**J. Marek**, *Ein von innen elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr für die organische Analyse*. Vf. hat früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 720; C. 1912. I. 1397) gezeigt, daß organische Substanzen auch ohne Zuhilfenahme eines Sauerstoffüberträgers sicher und vollständig verbrennen können. Er beschreibt jetzt an der Hand einer Abbildung ein von innen mit Hilfe eines Platindrahtes elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr für den gedachten Zweck. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 287—88. 27/2. 1913. [29/11. 1912.] Agram.) POSNER.

**Maitland C. Boswell**, *Die direkte Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen*. Vf. führt *Verbrennungen* organischer sauerstoffhaltiger Substanzen im Wasserstoffstrom aus, es wird bei hohen Temp. im Quarzrohr gearbeitet. Die entstehenden Produkte  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $CO$  werden, bevor sie in die Absorptionsgefäße gelangen, über auf Weißglut erhitzte Tierkohle geleitet. Durch die Ggw. der beiden starken Reduktionsmittel H und C bei hoher Temp. wird eine völlige Umwandlung des O in  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $CO$  erreicht. Der h. C reagiert auch mit  $H_2O$  unter B. von  $CO$  und  $H_2$ , gleichzeitig wird auch etwas  $CO_2$  zu  $CO$  reduziert. W. wird in konz.  $H_2SO_4$  und  $CO_2$  mit Natronkalk absorbiert. Für die Best. des  $CO$  findet eine etwas abgeänderte Methode von LEVY (Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 1437; C. 1912. I. 1503) Verwendung, das  $CO$ -Gas wird mittels Jodpentoxyds zu  $CO_2$  oxydiert, und dieses dann durch Absorption mittels Natronkalk absorbiert, wobei zu beachten ist, daß die Hälfte dieses O aus dem Jodpentoxyd stammt. Die Anordnung der Apparatur ist aus einer dem Original beigefügten Zeichnung ersichtlich. Die bei der Verbrennung von Rohrzucker, Bernsteinsäure, Dimethyl-oxalat, Phthalsäurehydrid und Vanillin erhaltenen Resultate sind genau, wie aus einer Tabelle ersichtlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 284—90. März. [15/1.] Univ. of Toronto.) STEINHORST.

**Paul Rohland**, *Die Bestimmung der Kolloide in Abwässern*. Vf. empfiehlt, in den Abwässern (von Sulfitcellulosefabriken) die Menge der in diesen enthaltenen kolloiden Stoffe zu bestimmen, weil diese die schädlichsten Wrkgg. ausüben. Man versetzt 50—100 ccm Abwasser, die von suspendierten Teilchen befreit sind, mit 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von Anilinblau, dampft auf dem Wasserbade zum Sirup, nimmt mit h. W. auf und wägt das Ungelöste nach dem Waschen mit h. W. auf einem gewogenen Filter. Von dem Gewicht ist der absorbierte Farbstoff in Abzug

zu bringen. Zur Ermittlung desselben bestimmt man den nicht absorbierten Teil colorimetrisch. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 45—46. Januar 1913. [22/12. 1912.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. L. Winton, *Die mikroskopische Untersuchung von vegetabilischen Produkten als Unterstützung ihrer chemischen Analyse*. Winke zur wechselseitigen Ergänzung von Chemie und Mikroskopie und Wünsche betreffs hierin zielenden Studiengangs für die Studierenden. (Amer. Journ. Pharm. 85. 132—37. März. Chicago, Ill. U. S. Food and Drug Inspection Lab.) GRIMME.

F. Schröder, *Über den Nachweis von weißem Phosphor in Zündwaren*. In der Abhandlung befindet sich zunächst eine Übersicht über die in der Zündholzindustrie verwendeten Arten von chemischen Stoffen. Im Kaiserl. Gesundheitsamte ist die Frage geprüft worden, ob die bisher in der Literatur beschriebenen Verff. zum Nachweis des weißen Phosphors bei der Unters. von Zündwaren anwendbar sind, oder ob hierfür neue Verff. ausfindig gemacht werden müssen, die den besonderen Verhältnissen angepaßt sind. Die nachstehenden Verss. schließen sich den früher von A. SIEMENS (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 24. 264; C. 1906. II. 1084) mitgeteilten an. Tetra-, Diphosphortrisulfid und Triphosphorhexasulfid können bei der Mitscherlichschen Probe auch dann eine Leuchtreaktion geben, wenn weißer Phosphor abwesend ist, und zwar nimmt die Leuchterscheinung mit zunehmendem Schwefelgehalt der Verbb. an Stärke ab. Durchleiten von Luft während der Dest. ruft ein lebhafteres Leuchten hervor, durch Zusatz von ZnO wird es dagegen abgeschwächt. Das MITSCHERLICHSCHE Verff. ist daher, was schon andere Forscher für Tetraphosphortrisulfid festgestellt haben, zur Prüfung von Schwefelphosphorverbb. nicht geeignet. — Reine und phosphorhaltige Präparate von Tetra- und Diphosphortrisulfid verhalten sich hinsichtlich der Temp., bei der sie zu leuchten beginnen, verschieden. Dagegen tritt bei Triphosphorhexasulfid und Diphosphorpentasulfid beim Erhitzen bis auf 100° überhaupt kein Leuchten ein, selbst wenn den Präparaten weißer Phosphor zugesetzt war. — Benzollsgg. von Phosphorsulfiden geben beim freiwilligen Verdunsten auf Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temp. keine Leuchterscheinungen, auch nicht beim Reiben der Papierstreifen mit den Fingern. Wird jedoch das Bzl. in der Wärme verflüchtigt, dann tritt bei Tetra- und Diphosphortrisulfid ein Leuchten des Papierstreifens ein, während Triphosphorhexa- und Diphosphorpentasulfid keine Rk. geben. Beim Verdunsten reiner Phosphor-Benzollsgg. von genügender Stärke tritt schon bei gewöhnlicher Temp. Leuchterscheinung ein, durch Reiben des Papierstreifens mit den Fingern wird die Empfindlichkeit der Rk. gesteigert, und durch Verdampfen des Bzl. in der Wärme gelingt es, noch geringere Mengen von weißem Phosphor nachzuweisen. Bei einer besonderen Versuchsanordnung (Verdunsten der Benzollsgg. bei 50°) leuchteten die Papierflächen bei reinen Schwefelphosphorverbb. überhaupt nicht, während bei phosphorhaltigen Präparaten nicht nur der Papierstreifen leuchtet, sondern außerdem Leuchtwolken auftreten, die jedoch bei Ggw. nur geringer Phosphormengen nicht besonders deutlich sind. Die Rk. gilt nur, wenn die Temp. von 50° genau eingehalten wird; als Wärmequelle eignet sich ein VICTOR MEYERSCHESES Dampfbad. Vf. beschreibt die einzelnen Teile des App., der zur Anstellung dieser Probe besonders zu empfehlen ist.

Unter den vom Vf. ermittelten Bedingungen ist in einer Benzollsgg. weißer Phosphor noch nachweisbar, wenn 0,01 mg in 1 ccm Bzl. enthalten sind. Die Empfindlichkeit der Leuchtreaktion bei Ggw. von Schwefelphosphorverbb. ist geringer als bei reinen Phosphor-Benzollsgg. Während letztere bei einem Gehalt von 0,001% weißem Phosphor eben noch reagieren, muß bei Ggw. von Diphosphor-



trisulfid, Triphosphorhexasulfid und Diphosphorpentasulfid mindestens die doppelte Menge, bei Ggw. von Tetraphosphortrisulfid sogar die 4fache Menge weißen Phosphors im Bzl. vorhanden sein, damit die Leuchtreaktion eben noch eintreten kann. Bei Teträphosphor-, Diphosphortrisulfid und Diphosphorpentasulfid zeigt sich außerdem, daß bei 24-stdg. Zusammenstehen der Phosphor-Benzollsg. mit diesen Stoffen die abschwächende Wrkg. etwas größer ist als nach einstündigem Stehen.

Der *Nachweis des weißen Phosphors in Sulfophosphit, hellrotem und gewöhnlichem roten Phosphor* läßt sich ebenfalls durch die geschilderte Probe führen. Bei Sulfophosphit u. gewöhnlichem roten Phosphor war, wie dies auch schon für die Phosphorsulfide nachgewiesen wurde, die Empfindlichkeit der Leuchtprobe geringer als bei reiner Phosphor-Benzollsg.; bei hellrotem Phosphor erleidet die Schärfe der Rk. dagegen keine Beeinträchtigung. Wegen der größeren Löslichkeit des hellroten Phosphors in Bzl. ist die Prüfung mittels ammoniakalischer Silberlag. bei diesem Stoffe zum Nachweis von weißem Phosphor nicht geeignet.

Bezüglich der *Anforderungen, die hinsichtlich des Weißphosphorgehaltes an Zündmassen* zu stellen sind, spricht sich Vf. dahin aus, daß Phosphorpräparate mit einem Gehalte an weißem Phosphor bis zu 0,05% als unbedenklich in gesundheitlicher Beziehung angesehen werden können. Diese Zahl soll jedoch nicht als eine genau festgelegte Grenzzahl für den zulässigen Weißphosphorgehalt der in der Zündholzindustrie verwendeten phosphorhaltigen Zündstoffe gelten. Für die Berechnung der Mengen von Zündmasse und Lösungsmittel, die für die Prüfung anzuwenden sind, wurde davon ausgegangen, daß der Gehalt der Zündmasse an Phosphorpräparaten rund 10% beträgt, und daß an je 200 Zündhölzern 3 g Zündmasse vorhanden sind. In bezug auf die Empfindlichkeit der Leuchtreaktion wurde angenommen, daß ein Gehalt an weißem Phosphor, der 0,02 g in 100 ccm entspricht, gerade noch nachweisbar ist. Demgemäß sind bei der Unters. von Schwefelphosphorverbb., Sulfophosphit, hellrotem und gewöhnlichem roten Phosphor je 3 g mit 150 ccm Bzl. auszuziehen, von Zündmassen sind 3 g und 15 ccm Bzl., von Zündhölzern 3 g der abgeschabten Zündmasse oder bei sehr leicht entzündlichen Hölzern 200 Zündköpfe und 15 ccm Bzl. anzuwenden.

Die von A. SIEMENS (l. c.), sowie von Vf. mitgeteilten Verss. haben zu einer „Anweisung für die chem. Unters. von Zündwaren auf einen Gehalt an weißem und gelbem Phosphor“ geführt, die mittels Rundschreibens des Reichskanzlers vom 25/12. 1906 den Bundesregierungen bekanntgegeben wurde [Veröffentl. d. Kais. Ges.-Amtes 31. (1907) 146], und die am Schlusse dieser Veröffentlichung mitgeteilt wird. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 44. 1—29. März. Chem.-hygien. Abtlg. des Kais. Gesundh.-Amtes.)

PROSKAUER.

Trenkner, *Die Ausführung von Gehaltsproben des Prägemetalls der deutschen Reichsmünzen in der Kgl. Münze zu Berlin*. Beschreibung der auf Grund des Münzgesetzes angewendeten Methoden zu Gehaltsbest. der Prägemetalle. (Chem. Ztg. 37. 389—90. 1/4. Berlin.)

JUNG.

Eug. Meimberg und Paul Winzer, *Über Niob- und Tantaltrennungen, speziell mittels Kaliumchlorids in flußsaurer Lösung*. Als Ergebnis verschiedener Verss. zur Trennung von Tantal und Niob geben die Vff. als vorteilhafteste die quantitative Analyse mit Kaliumchlorid an. 30 g Erz werden mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, aus den nach dem Auskochen erhaltenen Metallsäuren werden fremde Elemente nach bekannten Methoden entfernt. Von den gereinigten SS. wird ein aliquoter Teil (5—10 g) in so viel Flußsäure als zur B. der Kaliumdoppelfluoride nötig ist, gel., mit einer gesättigten Kaliumchloridlsg. im Überschuß versetzt und

erhalten gelassen. Das erhaltene Kaliumtantalfuorid wird mit  $H_2SO_4$  abgeraucht u. nochmals ebenso umgefällt. Ausgewaschen wird das Kaliumtantalfuorid mit kalter Kaliumchloridlsg. und das Tantal als S. bestimmt, indem man mit  $H_2SO_4$  abraucht und mit Ammoniak auskocht. Die Niobsäure wird in den Laugen bestimmt, die Titansäure colorimetrisch ermittelt und in Abzug gebracht. Die Vf. geben eine technische Darst. von Tantalsäure, die auf derselben Methode beruht, an. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 157—58. 14/3. [7/2.])  
JUNG.

Fr. Fichter und E. Müller, *Über die titrimetrische Bestimmung von Zinn mit Kaliumbromat nach H. Zschokke*. Das von H. ZSCHOKKE in Basel für die Seidenfärberei ausgearbeitete Verf. zur Best. von Zinn beruht auf folgenden Rkk. Stannochlorid reduziert bei Ggw. überschüssiger HCl Bromat zu Bromid. Wenn alles Stannosalz in Stannisalz umgewandelt ist, und noch mehr Bromatls. eingetröpfelt wird, so reagiert, vorausgesetzt, daß die Lsg. genug freie HCl enthält, die Bromsäure mit dem Bromwasserstoff unter Freiwerden von Brom, dessen gelbe Farbe das Ende der Rk. scharf anzeigt. Voraussetzung für diese Methode ist die vorherige Reduktion aller Stanniverbb., wozu sich am besten Aluminium eignet, und die Verhinderung der Rückoxydation. Eine Reihe von Beleganalysen zeigt, daß die Verwendung von Kaliumjodat genau dieselben Werte gibt wie Kaliumbromat. Die Nachprüfung der Methode hat ergeben, daß das Titrationsverf. nach H. ZSCHOKKE mit Kaliumbromatls. sowohl für die Unters. von Pinkbädern als auch für die Best. von Zinn in Legierungen und Verbb. wegen seiner Genauigkeit und raschen Ausführung aufs beste zu empfehlen ist. Das Verf. ist auch bei Ggw. von Phosphorsäure brauchbar. (Chem.-Ztg. 37. 309. 13/3. Anorgan. Abt. d. Chem. Anst. Basel.)  
JUNG.

L. St. Rainer, *Die Fehlerquellen der Platinprobe*. Da der Wert des Pt im Laufe der letzten 30 Jahre auf das Siebenfache gestiegen ist, wird jetzt in Erzen und Abfallmaterialien viel mehr als früher auf einen etwaigen Pt-Gehalt geachtet, und liegt das Bedürfnis vor, schon durch die Probe jenen Gehalt mit möglicher Genauigkeit feststellen zu können. Vf. erörtert die Fehler der seither üblichen Probe, sowie die Grundlehren der modernen Metallographie mit Bezug auf die vorliegende Frage und kommt für Legierungen auf folgenden Gang einer richtigen Platinprobe, den er zur Nachprüfung empfiehlt: 1. Entnahme einer Schöpfprobe aus der mehrmals umgeschmolzenen Legierung oder, falls dies nicht angängig, Homogenisierung des Materiales durch mehrstündiges Anlassen oder Tempern bei Dunkel- bis Hellrotglut, entsprechend dem durch die Stichprobe ungefähr ermittelten Pt-Gehalt. — 2. Vorprobe in der alten Weise, wenn die Stichprobe nicht ausreicht. — 3. Doppelte Einwage von 250, bei platinarmen Proben von 1000 mg mit so viel Feingold und Feinsilber, daß  $Pt : Au : Ag = 1 : 10 : 30$ . — 4. Einwage von gleichviel Feinsilber und Treiben dieser Kontrollprobe zur Best. des Kupellenzuges neben der Probeeinwage mit gleichviel Bleischweren. Getrieben wird bei  $900^\circ$ , dann wird die Hitze gesteigert, daß die Proben bei  $1200^\circ$  abblicken. Nach vollständigem Abblicken werden die Kupellen 10 Minuten an den Muffeleingang gestellt, dann aus der Muffel genommen und auf ihnen die Körner zur Erhöhung der Geschmeidigkeit abgekühlt. — 5. Auswage von  $Pt + Au + Ag$  unter Abrechnung der gemachten Zusätze und Zurechnung des beim Feinsilberkorn erhobenen Kupellenzuges. — 6. Formung der beiden Körner in die üblichen Röllchen und Auskochen im Lösekolben in  $H_2SO_4$  (D. 1,84). Nach 30 Minuten Abkühlen und nochmaliges 30 Minuten langes Kochen in frischer S. Auswaschen mit verd.  $H_2SO_4$  und dann mit destilliertem W. — 7. Einige Minuten langes Digerieren mit  $HNO_3$  und einem Ammoniaküberschuß oder mit essigsäurem Ammonium in Ammoniak zum Lösen etwaigen Bleisulfats. — 8. Aussüßen, Trocknen, Glühen der Röllchen,

Auswage von Pt + Au unter Abzug des Feingoldzusatzes. — 9. Quartieren jedes Röllchens mit dem dreifachen Feinsilbergewicht, Formen von Röllchen aus den abgekühlten Körnern. — 10. Auskochen der Röllchen mit  $\text{HNO}_3$  in der für die Scheidung von Goldproben vorgeschriebenen Weise, Glühen der aus Feingold mit geringen Mengen von Pt bestehenden Röllchen. — 11. Neuerliches Quartieren der Röllchen mit dem dreifachen Gewichte Feinsilber. — 12. Nochmaliges Scheiden und Auswägen als reines Gold. Kamen bei der Einwage auf einen Gewichtsteil Pt mindestens 10 Feingold und 25 Feinsilber und wurde bei der Salpetersäurelösung zweimal nacheinander wirklich quartiert, d. h. auf einen Teil Platingold 3 Feinsilber gegeben, so hat sich, da auf 1 Pt 33 Ag trafen, das Platin bei der 2. Scheidung sicher vollständig gelöst. — In entsprechender Weise wird unter Vernachlässigung des Silberkupellenzuges bei Gekrätzproben verfahren. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 141—47. 15/3. 155—60. 22/3.) ETZOLD.

Franz Michel, *Zur direkten Wasserbestimmung in Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen*. Für die Wasserbest. in schmierigen und schwer zu trocknenden Substanzen schlägt der Vf. die Dest. mit einem Gemisch von Toluol und Xylol im ungefähren Verhältnis von 1 : 2 vor. Die wasserhaltige Substanz wird mit diesem Gemisch aus einem Kolben destilliert, der mit Korkstopfen (oder Glaschliff) verschlossen ist, in welchem sich ein etwas nach abwärts geneigtes U-Rohr befindet, das in einen senkrecht angebrachten LIEBIGSchen Kühler hineinragt. Das Ende des Kühlrohres reicht direkt in den Wasserbestimmungsapp. Dieser besteht aus einem Scheidetrichter, an dessen Hahn sich ein Schliffstück befindet, an das eine graduierte Meßröhre aufgeschliffen ist. In dieser Röhre sammelt sich das W. Beide Teile sind durch Federn oder Gummiringe zusammengehalten. Da die mit Xylol überschichtete Wassersäule einen anderen Meniscus besitzt als W. allein, ist bei der Ablesung eine Korrektur anzubringen, die für jedes Gefäß vorher zu bestimmen ist. Eine weitere Korrektur bezüglich geringer Verluste an W. beträgt etwa pro ccm 0,03 ccm, die der jedesmal gefundenen ccm-Zahl hinzuaddieren sind. Der Wasserbestimmungsapp. wird von Dr. H. GÖCKEL & Co., Berlin N.W. 6, geliefert. (Chem.-Ztg. 37. 353—55. 22/3. Luxemburg.) JUNG.

S. H. Bertram, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Glycerin*. Man versetzt die glycerinhaltige Lsg. mit überschüssigem  $\frac{2}{1}$ -n. KOH, fügt 10%ig.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. hinzu, bis ein bleibender Nd. entsteht, filtriert, säuert mit Essigsäure an, versetzt mit überschüssiger KJ-Lsg. und titriert das abgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. 1 Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entspricht 2 Mol. Glycerin. (Chemisch Weekblad 10. 237—39. 22/3. Delft.) HENLE.

G. Jahnon-Blohm, *Beobachtungen über den Einfluß des Ammoniumsulfats bei der polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers*. Im Anschluß an SALKOWSKIS Best. des Zuckers in Milch (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 89; C. 1912. II. 384), der mit einer beinahe konz. Ammoniumsulfatlsg. arbeitet, wird untersucht, ob diese große Salzmenge von Einfluß auf die Drehung ist. Die Vergleichung von Milchzuckerlsgg., mit und ohne Zusatz von Ammoniumsulfat, ergab bei Ggw. des Salzes eine geringe Verminderung des Drehungsvermögens, die bei einer 5%ig. Zuckerlsg. bis auf 0,10% stieg. Die SALKOWSKISchen Werte wären mithin um 0,10% zu niedrig, was praktisch allerdings nicht in Betracht kommt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 441—43. 7/3. [25/1.] Upsala. Med.-chem. Inst. der Univ.) FÖRSTER.

O. Anselmino und A. Mandke, *Die Identitätsreaktion der Carbonsäure mit Bromwasser*. Die Grenze, bei der Bromwasser noch eben einen weißen Nd. aus-

scheidet, liegt bei einer Verdünnung von 1 Teil Carbonsäure auf 38000 Teile W. In Verdünnungen von 1 : 40–50000 trat eine Trübung nicht mehr auf, dagegen schieden sich nach einiger Zeit am Boden des Gefäßes gelbe Krystalle von Tribromphenolbrom ab. (Apoth.-Ztg. 28. 214. 22/3. Berlin. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

F. M. Litterscheid, *Der Nachweis des technischen Invertzuckers durch  $\beta$ -Naphthol*. Die Methode zum Nachweis *technischen Invertzuckers* beruht auf der B. eines Farbstoffs. Ebenso wie Furfurol mit  $\beta$ -Naphthol unter Mitwirkung starker Schwefelsäure eine intensiv kirschrote Färbung gibt, entsteht aus künstlichem Invertzucker oder diesen künstlichen Zucker enthaltenden Honigen mit  $\beta$ -Naphthol bei Verwendung des freiwilligen Verdunstungsrückstandes eines Ätherauszuges ganz allmählich eine bordeauxrote, sich nach und nach mit blauviolettten Rändern und Schlieren durchsetzende Färbung. Diese Färbung entwickelt sich am charakteristischsten, wenn man den Ätherverdunstungsrückstand schnell mit wenig cem 88–90%ig. reiner  $H_2SO_4$  übergießt und dann ohne Umschwenken einige Minuten ruhig stehen läßt. Die Färbung steigert sich innerhalb einer halben Stunde bis zu einem gewissen Höhepunkt. Honige, die technischen Invertzucker nicht enthalten, geben eine schmutzig gelbliche Färbung, manchmal mit einem Stich ins Rötliche. Nach einer halben Stunde ist die Färbung schmutzig gelbgrün. Die Rk. fiel bei Mischungen aus technischen Invertzucker enthaltenden Kunsthonigen und Naturhonigen bis zu einem Kunsthoniggehalt von 5% herab stets deutlich positiv aus, und zwar auch dann, wenn die FIEBESche Rk. nicht zweifellos positiv verlief. (Chem.-Ztg. 37. 321. 15/3. Städtisches Untersuchungsamt Hamm.) JUNG.

Ivar Bang, *Zur Methodik der Zuckerbestimmung*. II. (Vgl. Biochem. Ztschr. 2. 271; C. 1907. I. 375.) Das früher beschriebene Verf. der *Zuckerbest.* bestand darin, daß das gebildete  $Cu_2O$  bei Ggw. von KCNS als farbloses Kupferrhodanür in Lsg. gehalten wurde. Das überschüssige  $CuO$  wurde dann mittels Hydroxylaminlg. bis zur Farblosigkeit titriert. Einige Nachteile des Verf., insbesondere die Schwierigkeit der richtigen Darst. der Kupferlg., sowie die eng begrenzte Haltbarkeit der Lsgg. machten eine Verbesserung und Vereinfachung wünschenswert. Die meisten Mißstände lassen sich dadurch beseitigen, daß man statt des KCNS KCl anwendet. Allerdings vermag KCl relativ erheblich weniger  $Cu_2O$  in Lsg. zu halten. Dies kommt aber neben den Vorteilen der Haltbarkeit und der leichteren und billigeren Darst. der Lsgg. nicht in Betracht. Ein weiterer und erheblicher Fortschritt wurde dadurch erzielt, daß nach dem neuen Verf. nicht das überschüssige  $CuO$ , sondern direkt das gebildete  $Cu_2O$  titriert werden kann. Man braucht also nicht einmal den Titer der verwandten Cu-Lsg. genau festzustellen, und die zu ihrer Bereitung nötigen Salze können auf der Handwage grob abgewogen werden.

Die Kupferlösung wird bereitet, indem 160 g  $KHCO_3$ , 100 g  $K_2CO_3$  und 66 g KCl mit 700 cem W. in einem 1 l-Kolben gelöst werden; hierzu gibt man 100 cem einer 4%ig. Lsg. von  $CuSO_4 + 5H_2O$  u. füllt schließlich zur Marke auf. Von dieser Kupferstammllösung werden zum direkten Gebrauch 300 cem mit gesättigter KCl-Lsg. auf 1 l verdünnt. Die Titration des gebildeten  $Cu_2O$  geschieht mit  $\frac{1}{100}$ -n. (bezw.  $\frac{1}{10}$ -n. oder  $\frac{1}{25}$ -n.) Jodlg. und basiert auf der Tatsache, daß in alkalischer Lsg. Jod oxydierend auf  $Cu_2O$  wirkt nach folgender Gleichung:  $CuCl + J + K_2CO_3 = CuCO_3 + KCl + KJ$ . Als Indicator dient Stärkelsg.; der Umschlag ist trotz der durch  $CuO$  bedingten Eigenfärbung der Lsg. sehr scharf erkennbar. Da infolge des geringeren Lösungsvermögens des KCl für  $Cu_2O$  höchstens 10 mg Zucker bestimmt werden können, so muß man eventuell 6fach stärker verdünnen, als es bei der alten Methode nötig war. Die hierdurch be-

digte Gefahr einer Multiplikation der Versuchsfehler wird durch die starke Herabsetzung der Fehlergrenzen kompensiert; der Titrationsfehler ist nicht größer als 0,25 cem  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg., entsprechend 0,1 mg Zucker. Die nachträgliche Luftoxydation des  $\text{Cu}_2\text{O}$  während des Abkühlens der reduzierten Lsg. wird dadurch völlig verhindert, daß man unmittelbar vor Beendigung des Kochens die Öffnung des Kõlbehens mittels Gummischlauches und Quetschhahnes verschließt. Die Arbeit enthält Reduktionstabellen für 1–10 mg Dextrose und  $\frac{1}{100}$ -n., sowie  $\frac{1}{35}$ -n. Jodlsg. Die Proportionalität zwischen Zuckermenge und Reduktion ist vollkommen. Bei den obersten Zuckerwerten macht sich die Luftoxydation während der Titration etwas bemerkbar; bei Durchleitung von  $\text{CO}_2$  fällt auch dieser Fehler fort.

Die neue Methode erfordert Eiweißfreiheit der zu messenden Lsg. und natürlich auch das Fehlen sonstiger jodbindender Substanzen. Die Eigenreduktion und der sehr geringe Jodverbrauch des Harns spielen bei der Zuckerbest. im Harn keine wesentliche Rolle; man kann ruhig davon absehen. Bei der Titration im Harn ist indessen zu beachten, daß man nur bis zum ersten Farbumschlag titriert und die langsam nachschleppende Entfärbung nicht beachtet. (Biochem. Ztschr. 49. 1–18. 15/3. [10/1.] Lund. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Ivar Bang, *Ein Verfahren zur Mikrobestimmung von Blutbestandteilen*. Das Verf. gestattet die *quantitative Best. des Zuckers*, sowie des Kochsalzes im Blut. Wenige Tropfen Bluts, in der üblichen Weise der Ohrvene oder Fingerkuppe entnommen, werden in ein Stückchen Löschpapier von bekanntem Gewicht aufgesaugt und auf einer Torsionswaage (nach HARTMANN u. BRAUN) schnell gewogen. Durch Übergießen des in ein Reagensglas gebrachten Papierstückchens mit kochender saurer Salzlsg. koaguliert alles Eiweiß auf dem Papier, während die ll. Stoffe herausdiffundieren und schließlich mit einigen cem W. herausgewaschen werden können. Zur Mikrobestimmung des *Blutzuckers* koaguliert man mit essigsaurer KCl-Lsg. In dieser Lsg. wird dann der Zucker nach dem im vorstehenden Ref. mitgeteilten Verf. titrimetrisch bestimmt. Gewisse Modifikationen, bedingt durch die geringen Mengen der zu analysierenden Substanz, sind im Original angegeben. Insbesondere muß bei diesen Mikroanalysen die Luftoxydation durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  während des Titrierens nach Möglichkeit ausgeschaltet werden. Unter Einhaltung der nötigen und durchaus einfachen Kautelen gibt die Methode, wie die Probeanalysen zeigen, außerordentlich exakte Resultate.

Zur *Best. des Kochsalzes* im Blut wird mit 20%ig. salpetersaurer  $\text{MgSO}_4$ -Lsg. koaguliert. In dieser Lsg. lassen sich die Chloride ebenfalls titrieren unter Benutzung der Tatsache, daß Silbernitrat, einer jodhaltigen Jodidlsg. zugesetzt, zunächst nur mit dem Jodid reagiert und erst, wenn dieses ausgefällt ist, mit dem Jod. Darauf gründet sich folgendes Verf. Der Blutextrakt wird mit 2 cem  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. versetzt und, nach Absorption des gebildeten kolloidalen  $\text{AgCl}$  durch ein wenig Kieselgur, filtriert; das Filter wird mit W. nachgewaschen. Zum Filtrat kommen ebenfalls 2 cem einer genau auf die  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. eingestellten Lsg. von 1,7 g KJ und 0,015 g  $\text{KJO}_3$ . Die Lsg. enthält nun, da sie salpetersauer ist, freies Jod. Nach Zusatz einiger Tropfen Stärkelsg. wird mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bis zur Farblosigkeit titriert. Die hierbei verbrauchte Silberlsg. entspricht also dem Verlust der ursprünglich verwandten  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. an Silber als  $\text{AgCl}$ . Als Korrektur für das vom Kieselgur adsorbierte  $\text{AgNO}_3$  ist ein bestimmter, jeweils durch Kontrollanalyse festzustellender Betrag (ca. 0,1 cem  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{AgNO}_3$  entsprechend) zu subtrahieren. Eine Reihe von Probeanalysen ergibt die Anwendbarkeit u. Exaktheit des Verf. Der Fehler ist nicht größer als 0,02%. Es wird schließlich darauf hingewiesen, daß auch die übrigen Blutbestandteile in analoger Weise durch Mikro-

analyse bestimmt werden können. (Biochem. Ztschr. 49. 19—39. 15/3. [10/1.] Lund. Medizin.-Chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

Ivar Bang, *Die Zuckerbildung der Froschleber*. I. Mitteilung. Die in den vorstehend referierten Arbeiten geschilderte empfindliche Methode der Zuckerbest. findet ihre erste Anwendung beim Studium des *Mechanismus der Zuckerbildung* in der überlebenden Froschleber. Daß die Leber der Frösche längere Zeit in Ringerlsg. ihre vitalen Eigenschaften behält, wird durch osmotische Verss. bewiesen, aus denen hervorgeht, daß die Froschleber in einer dem Froschblut isotonischen Ringerlsg. auch bei 18° bis zu 24 Stdn. post mortem ihr Gewicht nicht ändert. Aus dem Vergleich der Zuckerbest. vor und nach dem 7—10-stdg. Verweilen der Leber in Ringerlsg. ergibt sich, daß die Leber in der Ringerlsg. (Ringerleber) Zucker bildet. Es ist anzunehmen, daß diese Zuckerbildung ein normaler, vitaler Vorgang ist. Bluthaltige und vom Blut befreite Lebern verhalten sich hinsichtlich der Zuckerproduktion gleich, die Ggw. des diastasehaltigen Blutes spielt also keine Rolle. Für die Frage, ob es sich um eine enzymatische Wrkg. oder eine protoplasmatische Tätigkeit handelt, sind die Verss. entscheidend, welche zeigen, daß die Zuckerbildung im Leberbrei nahe übereinstimmt mit derjenigen der Ringerleber, u. daß auch die durch A. abgetötete Leber diastatisch wirksam ist. Die vitale Zuckerbildung ist also enzymatischer Natur. Die Leber von *Rana esculenta* enthält eine reichliche Menge von Diastase in latenter Form, die nur durch künstliche Aktivierung, bezw. durch Entfernung hemmender Substanzen zur Wrkg. gebracht werden kann. Als solche Hemmungskörper sind die Zellipoide zu betrachten, deren Entfernung durch A.-Extraktion die nachträgliche Aktivierung erheblich verstärkt. Als Aktivator kommt in erster Linie das Kochsalz in Betracht. Für das Maß der durch NaCl bewirkten Aktivierung ist nicht die einfache Anwesenheit der Lipoide, sondern die Art ihrer Bindung in der Zelle ausschlaggebend. (Biochem. Ztschr. 49. 40—80. 15/3. [10/1.] Lund. Medizin. Chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

Ivar Bang, *Die Zuckerbildung in der Leber*. II. Mitteilung (s. vorst. Ref.). Die weiteren Unterss. befassen sich mit der Frage der *Regulation der Zuckerbildung* in der überlebenden Froschleber, deren Aufklärung durch Verss. über die Bedingungen der durch Adrenalin verursachten Erhöhung der Zuckerproduktion versucht wird. Der Mechanismus dieser Adrenalinwrkg. ist wiederum ein fermentativer. Auf die Erregung der überlebenden Leberzellen durch das Adrenalin antwortet die Leber mit einer Zuckerproduktion, die die des Leberbreies noch übertrifft. Das Wesen der Adrenalinwrkg. besteht in einer Aktivierung latenter Diastase. Diese Aktivierung kommt auf zweierlei Weise zustande. Einmal — dies trifft besonders für *Rana fusca* zu — durch Verschiebung der Säuren-Basenkomponente innerhalb der Zelle, wie sie ähnlich und mit dem gleichen Effekt für die Zuckerbildung, durch Überführung der Leber in Phosphatlsg. zustande kommt. Durch Zusatz äußerst geringer Säuremengen kann man umgekehrt die Adrenalinwrkg. hemmen, aber nicht die physiologische Zuckerbildung. Ein zweiter Weg der Aktivierung durch Adrenalin, der hauptsächlich bei *Rana esculenta* in Betracht kommt, besteht in einer durch das Adrenalin bedingten Veränderung der die Diastasewrkg. hemmenden Zellipoide. Diese Wrkg. findet in derjenigen der Narkotica auf die Leber ihr getreues Abbild. (Biochem. Ztschr. 49. 81—119. 15/3. [10/1.] Lund. Medizin.-Chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

E. Vollhase, *Zum Nachweise von Konservierungsmitteln in Fetten (Butter, Margarine, Schmalz)*. Der Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, mittels eines Auszuges aus 50 g Fett die Konservierungsmittel herauszulösen und in dieser

Lsg. nachzuweisen. 50 g Fett werden mit 100 ccm sd. W., dem 1—2 Tropfen 15%ig. NaOH und etwa 10 g festes Paraffin hinzugefügt wurden, übergossen, durchgeschüttelt und hierauf in Eis abgekühlt. Der Fettkuchen wird durchstoßen und die wss. alkal. Fl. abfiltriert.  $\frac{1}{3}$  des Filtrates wird zur Prüfung auf *Formalin* und *schweflige Säure* verwandt. Der Rest des Filtrates wird mit aufgeschwemmtem Aluminiumhydrat versetzt, durchgeschüttelt, zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. In 3—5 ccm wird mit Eisenchlorid auf *Salicylsäure* geprüft, dann wird der wss. Auszug mit Salzsäure angesäuert und zum Nachweis von *Benzoesäure* mit Ä. extrahiert, der Rückstand wird mit einer Mischung von 2 Tropfen 10%ig. Ammoniak und 5 ccm dest. W. aufgenommen, die Lsg. filtriert und gekocht und mit Eisenchlorid auf Benzoesäure geprüft. Die ausgeätherte Fl. wird mit NaOH versetzt und bis auf 15 ccm eingedampft. In 3 ccm dieser Lsg. wird mit Essigsäure und Calciumchloridlsg. auf *Fluor* geprüft, und der Rest wird zum Nachweis von *Borsäure* zur Trockne verdampft, der Rückstand mit HCl aufgenommen und die Rk. auf Curcumapapier geprüft. Die salzsaure Lsg. wird mit Silbernitrat versetzt, das Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat mit 1 ccm einer 10%ig. Lsg. von schwefligsaurem Natrium und 1 ccm konz. HNO<sub>3</sub> für den Nachweis von *Chloraten* zum Sieden erhitzt. Es lassen sich auf diese Weise die einzelnen Konservierungsmittel noch in Mengen von 0,01% einwandfrei nachweisen. Die Methode läßt sich auch auf Fleisch und Fleischwaren anwenden. (Chem.-Ztg. 37. 312. 13/3.)

JUNG.

O. Sammet, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Acetons im Harn*. Die Methoden zur quantitativen Best. des Acetons im Harn von DE GRAAFF (Pharmaceutisch Weekblad 44. 555; C. 1907. II. 101), MESSINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3366; C. 89. I. 64) und OPPENHEIMER (Berl. klin. Wchschr. 36. 828; C. 99. II. 888), in denen die Acetessigsäure gleichzeitig mit dem Aceton bestimmt wird, werden auf ihre Genauigkeit miteinander verglichen. Die GRAAFFsche Methode, nach der Aceton als Aceton-p-nitrophenylhydrazon bestimmt wird, zeigte bei Normalharn im Mittel 95,5, bei Zuckerharn 96,2% des zugesetzten Acetons an. Die Differenz von 100 ist größtenteils auf die Löslichkeit des Hydrazons im W. zurückzuführen. Es ist darauf zu achten, daß nach dem Ausfällen des Acetons die Reagensmischung vor dem Filtrieren nicht länger als eine halbe Stunde stehen bleibt. Nach dem MESSINGERSchen Verf., bei dem Aceton in Jodoform übergeführt und durch Zurücktitrieren des zugesetzten überschüssigen Jods bestimmt wird, wurden auf Normalharn 95,65%, bei Zuckerharn 96,6% des zugesetzten Acetons ermittelt. Die OPPENHEIMERSche Methode, bei der Aceton durch seine HgSO<sub>4</sub>-Verb. bestimmt wird, liefert quantitative Ausbeute, wenn man den von OPPENHEIMER für die Berechnung des Nd. angewandten Faktor 0,55 durch 0,5 ersetzt. Vor dem Erhitzen ist das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure stark anzusäuern, da sonst Mercurosalze gebildet werden. Für Acetonserienbest., in denen der Acetongehalt nicht absolut genau, sondern in seinem prozentuellen Fallen u. Steigen kontrolliert werden soll, schlägt Vf. eine Zentrifugierung des Acetonquecksilbersulfatniederschlags mit dem Zentrifugier-Sediment-Präzisionsmesser und Berechnung der Acetonmenge aus dem Niederschlagsvolumen vor. Bei einer Größe des Niederschlagsvolumens unter 0,4 ccm läßt sich das Aceton nach dieser Methode genügend genau ermitteln. (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 212—25. 31/1. 1913. [18/12. 1912.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. der eidgenöss. Techn. Hochschule.)

FÖRSTER.

H. Salvaterra, *Vergleichende Untersuchung von Methoden zur quantitativen Farbstoffbestimmung*. Zweck der Unters. war ein Vergleich der bekannten Methoden zur Best. von Farbstoffen in Lsg. u. auf der Faser, mit besonderer Berücksichtigung

der Färbungen auf Seide, wobei die folgenden reinen Farbstoffe verwendet wurden: Malachitgrün, Krystallviolett, Parafuchsin, Naphtholgelb S, Martiusgelb, Krystallponceau 6B, Echtponceau B, Baumwollscharlach extra, Echtscharlach P X, Orange G und G R X. — Soweit es sich um die Best. der Farbstoffe in reinen Lsgg. handelt, liefern sowohl die Methode von KNECHT (Reduktion mit  $TiCl_3$ ), als auch die von PELET (Fällung saurer Farbstoffe durch basische und umgekehrt) gute Resultate. Letztere Methode hat zwar den Vorzug der einfacheren Ausführung u. Apparatur, doch dürfte es schwer fallen, für jeden Farbstoff den geeigneten Titerfarbstoff zu finden, denn die reagierenden Farbstoffe müssen eine in W. unl. Verb. geben und ihre Nuancen müssen genügend kontrastieren, um auch einen geringen Überschuß leicht erkennen zu lassen; man ist dadurch auch gezwungen, eine größere Anzahl Titerlsgg. zu halten. — Bei der Titration gefärbter Seide dürfte von den bekannten Verf. einzig das KNECHTSche einwandfreie Resultate liefern; bei leicht reduzierbaren Farbstoffen ist es dabei in vielen Fällen möglich, die indirekte Titration durch direkte zu ersetzen, wenn man nach jedem Zusatz von  $TiCl_3$  genügend lange kocht und schüttelt.

Bei Unters. der Farbflotten liefert außer der KNECHTSchen Methode auch das Verf. von PELET gute Resultate. Das Colorimeter versagt in diesem Falle ganz; durch die beim Färben in der Flotte entstehende Trübung erscheint die Fl. im Colorimeter dunkler als 2—3-mal konzentriertere reine Farbstofflsgg.; außerdem erhält die Flotte durch die Trübung einen bläulichen Stich. — Ein Aufgehen der untersuchten Farbstoffe auf Seide in molekularen Verhältnissen konnte nicht konstatiert werden. — Mit wachsender Zahl der Sulfogruppe nimmt die Affinität der Farbstoffe zu Seide ab. (Monatshefte f. Chemie 34. 255—81. 9/1. 1913. [17/10.\* 1912.] Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe der Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Paul Kraus, *Die Lichtechtheit der Körperfarben aus Teerfarbstoffen*. Analog wie bei den Wasserfarben (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2193; C. 1912. II. 2156) hat Vf. eine größere Anzahl von Teerfarblacken in Ölaufstrichen für sich u. in Ausmischung mit Bleiweiß auf Lichtechtheit geprüft, wobei sich ca. 20 Teerfarblacke den zum Vergleich belichteten echtsten Mineralfarben (Cadmiumgelb, Chromoxydgrün, Miloriblauf) durchaus ebenbürtig erwiesen. — Die Echtheit der Naturkrapplacke stand der von Alizarinlacken beträchtlich nach. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 74—79. 7/2. [4/1.] Tübingen.)

HÖHN.

Kurt Gebhard, *Rasche Lichtechtheitsprüfung von Farbstoffen und Pigmenten*. Die großen Unterschiede zwischen der Oxydation von Farbstoffen durch Oxydationsmittel im Dunkeln und der photochemischen Autoxydation (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. [2] 84. 561; C. 1912. I. 1292) machen es wahrscheinlich, daß bei der Mehrzahl der Farbstoffe kein Parallelismus zwischen Licht- und Dunkeloxydation bestehen wird. Eine Prüfung der Lichtechtheit von Färbungen oder Farblacken mittels  $H_2O_2$  oder Persulfat, wie sie BANCROFT (Internat. Kongr. f. angew. Chemie, Washington) vorgeschlagen hat, ist daher nicht angängig. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 79—81. 7/2. 1913. [9/12. 1912.]

HÖHN.

W. B. Gowie, *Verbesserte Alkaloidbestimmung für Ipecacuanha*. 10 cem des zu untersuchenden Fluidextraktes werden in einer Schale mit 5 cem n. Essigsäure und 10 cem W. auf 5 cem eingengt. Nach den Versetzen mit 20 cem W. + 5 cem Essigsäure werden die ausgeschiedenen Harze durch Watte abfiltriert, das Filter mit 10 cem W. + 1 cem Essigsäure nachgewaschen, die vereinigten Lsgg. mit 1 cem Liquor Ferri dialysatus versetzt und auf 50 cem aufgefüllt, umschütteln und absetzen lassen. 25 cem des klaren Filtrats werden in einem Scheidetrichter mit



überschüssigem  $\text{NH}_3$  versetzt und mit 20 ccm einer Mischung von gleichen Teilen Ä. + Chlf. ausgeschüttelt. Ausschüttlung mit 20, 10 und 10 ccm der Ä. + Chlf.-Mischung wiederholen. Vereinigte Lsgg. abdampfen und Rückstand bei  $80^\circ$  zur Gewichtskonstanz trocknen. Rückstand in  $\frac{1}{10}$ -n. HCl lösen und mit  $\frac{1}{20}$ -n. NaOH titrieren. (Indicator Cochenille.) 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl = 0,0244 Alkaloid. (Pharmaceutical Journ. [4] 36. 433. 29/3. [19/3.\*] Edinburgh.) GRIMME.

Cary Eggleston, *Biologische Wertbestimmung von Digitalispräparaten nach der Hatcher'schen Katzenmethode*. Vergleichende Bestst. nach der Katzenmethode von HATCHER u. BRODY (Amer. Journ. Pharm. 82. 360; C. 1910. II. 1331), nach der üblichen Froschmethode u. mit Meerschweinchen. Vf. kommt auf Grund der ausführlichen Verss., die im Original einzusehen sind, zu folgenden Schlüssen: Eine vollständig einwandfreie Methode gibt es zurzeit noch nicht, jedoch zeichnet sich die HATCHER'sche Katzenmethode vor allen anderen durch folgende Vorzüge aus: Sie liefert auf 10% genaue Resultate, bleibt konstant mit der Jahreszeit, zeigt leicht Verfälschungen des Präparates an, ist am wenigsten abhängig von Zufälligkeiten, ist nicht zu schwer für den allgemeinen Gebrauch, beansprucht nicht zuviel Zeit und Kosten, erlaubt einen genauen Vergleich der verschiedensten Zubereitungen, ihre Resultate können auf den Menschen übertragen werden, außerdem zeichnet sie sich durch die größte Anwendungsmöglichkeit aus. (Amer. Journ. Pharm. 85. 99 bis 122. März. New York City. Dep. of Pharmacol. CORNELL Univ. Med. College.) GRIMME.

Hans Wolff, *Wasserbestimmung in gebleichtem Schellack*. Großer Wassergehalt setzt den F. von gebleichtem Schellack sehr herab, so daß unter Umständen schon bei  $60^\circ$  ein Zusammenfließen stattfindet. Die geschmolzene M. hält beim Erhitzen auf  $100^\circ$  sehr hartnäckig das W. zurück, so daß zur Best. desselben sehr lange auf diese Temp. erhitzt werden muß, wobei man jedoch Gefahr läuft, daß sich flüchtige Reaktionsprodd. von W. + Schellack bilden, wodurch ein höherer Wassergehalt vorgetäuscht werden kann. Vf. hat folgende exakte Methode zur Best. des W. ausgearbeitet: Möglichst schnelles Zerkleinern der Probe in bohngroße Stücke und in gut verschlossenem Gefäße mischen. Aliquoten Teil der Mischung im Mörser rasch pulvern und 3—5 g des Pulvers in gewogener Petrischale in möglichst dünner Schicht bei Zimmertemp. einige Stunden stehen lassen. Darauf ca. 1 Stde. auf  $50$ — $60^\circ$  (die M. darf nicht schmelzen) erhitzen, sodann die Temp. langsam bis zum F. steigern (pro  $\frac{1}{2}$  Stde.  $5^\circ$ ) und schließlich im geschmolzenen Zustande noch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stde. etwas unter  $100^\circ$  halten. — Im Exsiccator erkalten lassen und wägen. — Vf. gibt noch Anleitung zur einwandfreien Probenahme. (Farbenzeitung 18. 1389—90. 29/3. Berlin NW. 6. Öffentl. chem. Lab. vorm. Dr. HERZFELD.) GRIMME.

J. G. Fol, *Bestimmung der Viscosität von Kautschuklösungen*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 131—47. März. — C. 1913. I. 1369.) HENLE.

R. Weißgerber, *Über die Verfahren zur Untersuchung des Stahlwerksteeres*. Besprechung der üblichen Verff. zur Best. von D., Gehalt an W. u. freiem Kohlenstoff, Verkokungsrückstand, Pechgehalt und Verhalten bei der Dest., Erweichungspunkt des Peches und Konsistenz des Teeres. (Stahl u. Eisen 33. 315—19. 20/2. Duisburg-Meiderich.) HÖHN.

## Technische Chemie.

**Otto Wendel**, *Untersuchungen des Elbwassers bei Magdeburg*. Untersuchungsergebnisse mit angeführten Tabellen über das Leitungswasser aus der Elbe bei Magdeburg. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 171—72. 28/3. [15/2.] Chem. Lab. Dr. HUGO SCHULZ, Magdeburg.) JUNG.

**F. Schmidt**, *Die neuere Entwicklung der Elektrometallurgie einiger wichtiger Metalle*. Bericht über die Elektrometallurgie des Kupfers, Golds, Silbers, Aluminiums und Zinks. (Chem.-Ztg. 37. 55—56. 14/1. 81—82. 18/1. 209—12. 18/2. 257 bis 259. 1/3. 330—33. 18/3.) FÖRSTER.

**Aulich**, *Die Rohstoffe in der Eisenindustrie*. Vortrag über die zur Gewinnung des Eisens erforderlichen Rohstoffe. Es werden die chemische Zus., Bewertung, das V. und die Entstehungsweise von Eisenerzen, sowie die als Zuschlag verwendeten Materialien behandelt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 165—67. 21/3. [18/2.]) JUNG.

**Hugo Matz**, *Über die Anwendung von Briketts aus Gußeisenspänen im Gießereibetriebe*. Es werden die Vorteile der Einführung von Spänebriketts in die Gattierung nach RONAY bei der Herst. von Qualitätsguß geschildert und Versuchsergebnisse der Firma A. BORSIG über Schmelzungen mit Brikettzusätzen mitgeteilt. (Chem.-Ztg. 37. 375—76. 27/3. Berlin.) JUNG.

**Frank C. Mathers und O. Ralph Overman**, *Die Wirkung von Zusatzsubstanzen in galvanoplastischen Bleibädern*. Zu Verss. zur Best. der besten Zusatzsubstanzen für den Gebrauch in galvanoplastischen und Raffinierbleibädern wurden herangezogen anorganische Stoffe und äth. Öle, Harze und Gummiarten, Zucker- und Stärkearten, Alkaloide, Glucoside, Proteide und N-haltige tierische Substanzen, Fermente und Enzyme, Phenole und gemischte Substanzen. In allen organischen Klassen zeigten einige Verb. ausgesprochen günstige Wrkg. Alle wirksamen Zusatzsubstanzen enthalten Hydroxylgruppen. Am günstigsten wirkt *Nelkenöl* oder *Eugenol*, dann folgen *Pepton*, *Phlorrhizin* und *Guajacgummi*. (Chem.-Ztg. 37. 341 bis 344. 20/3.) JUNG.

**H. Masing**, *Neue Methoden der Spiritusrektifikation*. Verss. an einem Destillationsapp. aus Glas über die Ursache der Wärmeersparnis bei der Dest. von unverd. Rohspiritus gegenüber dem Verf., bei dem der Rohspiritus mit W. verdünnt wird, zeigen, daß bei verd. Spiritus das Anwachsen der Spiritusstärke auf den Kolonnenböden langsamer vor sich geht, als die GRÖHNINGSchen Tabellen verlangen. Betreffs der Einzelheiten der Verss. und des App. muß auf das Original verwiesen werden. Der Vf. leitet aus den Verss. mathematische Beziehungen zwischen der Spirituskonzentration, der Wärmezufuhr, den Verhältnissen der Kolonne und der Leistung des Destillationsapp. ab. Der Glasdestillationsapp. kann von der Glasindustrie. I. RÜTING, Petersburg, bezogen werden. (Chem.-Ztg. 37. 329—30. 18/3. [St. Petersburg]) JUNG.

**Otto Pankrath**, *Angewandte Chemie und Brauindustrie in den Vereinigten Staaten von Nordamerika*. Bericht über die Produktionsbedingungen im Brauereigewerbe in den Vereinigten Staaten. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 161—62. 21/3. [31/1.]) JUNG.

**G. Seifert**, *Über Knochenfette*. Man hat zu unterscheiden: a) durch direktes Auskochen frischer Knochen mit Dampf oder auf direktem Feuer unter Zusatz von W. gewonnene Naturknochen- oder Sudfette, u. b) durch Extraktion von meistens

älteren Knochen mit Benzin, Tetra usw. bereitete Extraktionsfette. Diese werden teils direkt vom Extraktionsapp. in die Fässer gefüllt, teils erst mit  $H_2SO_4$  ausgewaschen, wodurch sie fast frei von Asche und auch glycerinärmer werden. Vf. charakterisiert die verschiedenen Fette nach Farbe, Aussehen, Konsistenz, Geruch, Gehalt an Nichtfetten, Titerfest usw. und beschreibt ihre Unters. unter Anführung zahlreicher Analysen. (Seifensieder-Ztg. 40. 6—8. 1/1. 71—73. 15/1. 121—23. 29/1.)

ROTH-Cöthen.

G. Hauser, *Zur Verwendung gehärteter Öle in der Seifenfabrikation*. Das Härtungsproblem ist mehr für die Stearin- u. Speisefettindustrie ausschlaggebend, als für den selbständigen Seifenbetrieb. Der Neutralfett versiedende Seifenfabrikant wird bei Verwendung der gehärteten billigeren Prodd. die Erfahrung machen, daß seine Erzeugnisse weniger gut in der Struktur u. im Emulgiervermögen ausfallen, weniger haltbar auf Lager sind und unter Umständen wegen des nachträglich auftretenden Geruches beanstandet werden können. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn die gehärteten Materialien der Spaltung zugeführt werden; der Spaltungsprozeß verläuft langsamer und gibt schlechtere Resultate; die Ausbeute an Glycerinwasser ist geringer, und die Farbe der Fettsäuren dunkler. Was der Hydrierungsprozeß bietet, das bietet, vom rein seifentechnischen Standpunkt, nach Vf. die Spaltung im Zusammenhang mit der Sulfonierung u. Dest. der Fettsäuren. Vielleicht daß eine bedeutende Vereinfachung der Apparatur und andere Momente die Hydrierung vorteilhafter gestalten. (Seifensieder-Ztg. 40. 141—42. 5/2.)

ROTH-Cöthen.

J. Marcusson, *Die Hydrolyse der Fette*. Spaltungsverss. bei *Tripalmitin* und *Tristearin* durch Erhitzen mit W. im Autoklaven ergaben die Bildung von *Mono-* und *Diglyceriden* als Zwischenprodd. Die abgeschiedenen Neutralstoffe schmelzen 5—8° niedriger als das Triglycerid, die Verseifungszahl ist kleiner, der Prozentgehalt an Fettsäuren ist 3,4% geringer als beim Ausgangsmaterial; mit Essigsäureanhydrid wurden Acetylverb. gebildet. Beim *Tribenzoin* ließ sich nur ein niedrigerer Schmelzpunkt der Neutralstoffe feststellen. Technisches Palmkernfett zeigte gleichartiges Verhalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 173—76. 28/3. [3/3.] Kgl. Materialprüfungsamt.)

JUNG.

Walther Schrauth, *Über die Desinfektionskraft der Seife*. Nach PILOD (S. 556) ist die baktericide Kraft der Seife in der Praxis ungenügend. Das Ergebnis der PILODSchen Verss. bezieht sich aber nach Vf. nur auf die von PILOD benutzte Natronseife, eine Marseillerseife; denn die Desinfektionskraft einer Seife kann nach REICHENBACH (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 59. 296) und nach Vf. (Seifenfabrikant 1912. 461 u. 489) von der Art des Fettansatzes abhängen, u. man kann bei geeigneter Auswahl der zu verseifenden Fette oder Fettsäuren zu stark desinfizierenden Seifen gelangen. Deren Wrkg. kann man weiter durch den Zusatz im Seifenkörper haltbarer Desinfizientien derart steigern, daß auch der Chirurg völlige Keimfreiheit erzielen kann. Vf. verweist auf eine demnächst im Verlage von JULIUS SPRINGER erscheinende ausführliche Abhandlung über medikamentöse Seifen. (Seifensieder-Ztg. 40. 172—73. 12/2. [3/2.] Berlin-Halensee.) ROTH-Cöthen.

N. Welwart, *Über Seifen in Appretur- und Schlichtpräparaten*. Vf. beschreibt die Verwendung von Seifen und seifenartigen Prodd. bei der Herst. von Appretur- und Schlichtpräparaten. (Seifensieder-Ztg. 40. 174. 12/2. Wien. Öffentl. Lab. von Dr. WITTELS und WELWART.)

ROTH-Cöthen.

Stan. Ljubowski, *Das Schellackwachs*. Dieses ist bekanntlich ein Bestandteil des Naturschellacks, Stocklacks, zu etwa 5%, und wird diesem beim Umarbeiten

auf Rubinschellack, wie überhaupt auf die besseren Sorten Knopflacke, entzogen. So scheidet sich z. B. das Wachs beim Lösen von Stocklack, Blätterschellack usw. in Spiritus nach dem Absetzen der Lacke als eine schmierige M. am Boden des Gefäßes ab. Das meiste Schellackwachs wird in den Schellackraffinerien und -bleichereien gewonnen, kann aber z. B. auch bei der Bereitung größerer Mengen Lederappretur aus Blätterschellack hergestellt werden. Schellackwachs, das rein bei 75—78° schm., kann nach Vf. aus zwei Wachsen mit verschiedenem F. bestehen; so scheidet sich in der Mitte auf der Oberfläche des in W. schm. Waxes ein Teil ab, der die Neigung zeigt, schon bei etwa 95° zu erstarren. Durch KOH wird reines Schellackwachs halbwegs verseift, liefert aber mit Seifenslg. eine tadellose Emulsion. Es eignet sich besonders zur Darst. wasserfreier Schuheremes, u. es sind im Handel bereits Mischungen und Nachahmungen des Schellackwachses, die vorwiegend aus Paraffin, raffiniertem Montanwachs und Harz mit Zusatz von Carnaubawachs oder Japanwachs bestehen. Man erkennt sie an der ausgesprochen feurigen Färbung, größeren oder geringeren Härte als das Naturprod. oder an dem Harzgeruch beim Schmelzen; man kann die verdächtigen Wachse ferner in der Weise prüfen, daß man versucht, sie in Sodalsg. und sodann in Olivenölseifenslg. zu emulgieren. (Seifensieder-Ztg. 40. 127. 29/1.) ROTH-Cöthen.

L. Janke, *Bewertung und Untersuchung von Starrschmiermitteln, insbesondere von konsistenten Maschinenfetten*. Unter Starrschmiermitteln versteht man im Handel wohl fast ausschließlich jene Schmiermittel, die durch „Auflösung“ von Kalkseifen oder l. Seife in Mineralölen oder Teerölen hergestellt werden. Eine untergeordnete Klasse bilden diejenigen Schmiermittel, die durch einfaches Zusammenschmelzen von festen u. fl. Fetten, event. unter Zusatz von mineralischen Bestandteilen, hergestellt werden. Vf. beschreibt die Herst. von Maschinenfetten u. Wagenfetten u. schildert die Wertbeurteilung dieser Schmiermittel nach Aussehen, Konsistenz, Gehalt an Kalkseife, Tropfpunkt, Qualität des Mineralöles, Freisein von freier S. und Beschwerungsmitteln. Zur Tropfpunktbest. sogen. amerikanischer (u. auch anderer) Fette, die unter Verwendung der gewöhnlichen, bis zu 110° reichenden UBBELOHDEschen Thermometer nicht zum Tropfen zu bringen sind, benutzt Vf. einen besonderen, leicht herstellbaren App., bzgl. dessen auf das Original verwiesen sei. (Seifensieder-Ztg. 40. 17—18. 1/1. 53. 8/1. u. 77. 15/1.) ROTH-Cöthen.

C. Kippenberger, *Chemisch-Technisches über Gewinnung und Reinigung von Fischmehl*. Zur Herst. von *Dauerpräparaten aus Fischen* empfiehlt der Vf., das trockene Material in der Fabrik zur Staubfeinheit zu zerkleinern und nochmals zu trocknen und dann mit warmem Benzol zu extrahieren, wobei Schwefelsäure bestimmter Stärke als Zwischenreagens dient. Die Schwefelsäure nimmt Zersetzungsprod. der Proteine und andere Verunreinigungen auf, das abfließende Bzl. enthält Fett. Der S. können außerdem reinigend wirkende Chemikalien zugefügt werden. Daneben können auch noch Vorrichtungen zur Bindung der Basen u. zur völligen Zerstörung gewisser Verunreinigungen in Kraft treten. Zum Schutz des gereinigten Fischmehls vor Feuchtigkeit ist Dinatriumphosphat, in Mengen bis zu 0,5% zugesetzt, geeignet. Zum Schluß unterwirft der Vf. die patentierten Verf. zur Vorarbeitung von Fischmehl einer kritischen Besprechung. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 154—56. 14/3. [10/2.] Bonn.) JUNG.

Reinking, *Neue Beiträge zur Kenntnis des Leukotropverfahrens B.A.S.F.* BUDE (S. 753) hat bei seinen Verss. zum Weißätzen von Küpenfarbstoffen unter Zusatz von *Benzylchlorid* offenbar gar keine Benzylierung der Leukofarbstoffe erzielt, sondern seine Weißeffekte nach dem alten „Reduktionsverf.“ erhalten, dessen

Wesen in der möglichsten Stabilisierung der primär entstehenden Leukoverb. durch Überführung in das Zinksalz und durch einen Überschuß an Reduktionsmittel besteht. Die mit Benzylchlorid unter geeigneten Bedingungen erhaltlichen benzylierten Leukoverb. der von BUDE in Gruppe I. eingereihten Halogenindigos sind tatsächlich gelbe, unl. Verbb., die durch sd., verd. Alkali nicht von der Faser entfernt ist. — Benzylchlorid kommt wegen seiner Unlöslichkeit, Giftigkeit und mangelhaften Wirksamkeit für eine technische Verwendung im Kattundruck nicht in Frage; erst durch seine Verb. mit einer geeigneten organischen Base (Dimethylanilin), die unter anderem auch die bei der Substitution des Leukofarbstoffs entstehende HCl unschädlich macht, wird es zu einem wahren „Leukotrop“. (Färber-Ztg. 24. 45—47. 1/2.) HÖHN.

A. Ganswindt, *Über das Färben gewisser basischer Farbstoffe unter Zusatz von Schwefelsäure*. Der besonders beim Färben mit Methylviolett empfohlene Zusatz von  $H_2SO_4$  ist schädlich, da er lediglich eine Verringerung der Intensität der Färbung zur Folge hat. — Aus einer durch Zusatz von  $NH_3$  entfärbten w. Methylviolettsg. färbt sich Wolle intensiv violett an, während das Bad bis zuletzt farblos bleibt; analog verhalten sich Fuchsin, Malachitgrün u. andere basische Triphenylmethanfarbstoffe. (Färber-Ztg. 24. 72—73. 15/2.) HÖHN.

Ludwig Lichtenstein, *Über die Wirkung von Schutzkolloiden an Entwicklungsfarbstoffen*. Die Wirkung von lysalbinsaurem und protalbinsaurem Natrium an Küpenfarben. Benzylsulfanilsaures Na (Solutionssalz) spielt beim Druck von Farbstoffen der Helindonscharlachgruppe qualitativ die gleiche Rolle wie bei den Hydronfarbstoffen und Bromindigo (vgl. Färber-Ztg. 23. 205; C. 1912. I. 970); in diesem Falle tritt indes die lösende Wirkung des Solutionssalzes in den Vordergrund, während bei den Hydronfarbstoffen die Adsorptionsverringering den Ausschlag gibt. Lysalbinsaures und besonders protalbinsaures Na verhalten sich gegen die Reduktionsprodd. von Küpenfarbstoffen ähnlich wie benzylsulfanilsaures Na, indem sie z. B. das Ausfallen der reduzierten Farbstoffe aus sodaalkal. Küpen von Hydronblau und Bromindigo verhindern. Es ist dies eine typische Schutzkolloidwrkg., während benzylsulfanilsaures Na keinen kolloidalen Anteil enthält und bei der Dialyse vollständig durch die Membran diffundiert.

Die Darstellung von kolloidalem Pararot. Mischt man 100 ccm  $1/100$ -n. Naphtholat mit 100 ccm einer 5%ig. wss. Lsg. von protalbinsaurem Na u. 100 ccm einer  $1/100$ -n. Lsg. von diazotiertem p-Nitroanilin, so erhält man eine tiefrote, durch NaCl nicht fällbare Lsg., die sich mit Alkalien braunrot färbt und durch Mineralsäuren körnig, durch Aluminiumacetat flockig gefällt wird. Die Lsg. ist ziemlich beständig; durch vorsichtiges Eindampfen erhält man das *kolloidale Pararot* als dunkelrotes, in W. l. Pulver. — Verd. Lsgg. von diazotiertem p-Nitro-o-anisidin u. Naphtholat geben auch ohne Zusatz eines Schutzkolloides kolloidale Lsgg. von Pararosa. (Färber-Ztg. 24. 21—23. 15/1.) HÖHN.

C. Lüdecke, *Über Nigrosine*. Nach einer allgemeinen Einleitung über Teerfarbstoffe bespricht Vf. Natur und Darst. des Nigrosins, das der wichtigste Farbstoff für Schuhcreme ist. Die verschiedenen Spielarten des Nigrosins (Spritnigrosin, Nigrosinresinat, Fettschwarz, Nigrosinbase, wasserlösliches Nigrosin) werden erörtert und ihre Verwendung für Terpentinöl- und Wassercremes besprochen. Zur Wertbest. des Nigrosins bestimmt man seine Färbekraft, indem man  $1/4$ %ig. Lsgg. der einzelnen Farbstoffe herstellt, in diese Streifen von saugfähigem Papier eintaucht und die erhaltenen Färbungen vergleicht. Während man hierbei für Spiritnigrosin und in W. l. Nigrosin Spiritus und W. als Lösungsmittel nimmt, bedient

man sich für Nigrosinbase am besten des reinen, doppelt raffinierten Stearins. (Seifensieder-Ztg. 40. 102—3. 22/1. 126—27. 29/1. u. 151. 5/2. Cassel.) ROTH-Cöthen.

**E. Stern**, *Der synthetische Kautschuk*. Besprechung der Kautschuksynthesen der letzten Zeit. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 7. 81—90. 1/4.)  
FÖRSTER.

**Franz Erban**, *Fortschritte in der Behandlung von Textilstoffen mit schaumförmigen Agenzien*. Zusammenfassender Vortrag. (Färber-Ztg. 24. 51—54. 1/2. [4/1.\*] Wien.)  
HÖHN.

**Ernst Jentsch**, *Die Ursache von Flecken und Streifen in gebleichten und gefärbten Baumwollstückwaren*. Die Ursache der meisten Flecken ist in der Bleicherei zu suchen. In einem Falle war nach Ablaufen der Kochlauge nicht sofort genügend W. in den Kessel gedrückt worden, was zu lange Berührung der Ware mit den h. Kesselwänden u. infolgedessen B. von Oxycellulose an den betreffenden Stellen zur Folge hatte. Streifige Ware entsteht auch infolge lokaler schwacher Mercerisation, wenn NaOH, mit zu wenig W. gemischt, in den Kochkessel gedrückt wird. Ein großer Teil der Flecken in gefärbter mercerisierter Ware ist auf das Arbeiten mit zu hartem W. zurückzuführen. (Färber-Ztg. 24. 29—31. 15/1. Kopenhagen.)  
HÖHN.

**John Hughes**, *Die Löslichkeit von basischer Schlacke*. Durch Verss. hat der Vf. festgestellt, daß die Ggw. von Atzkalk selbst in kleinen Mengen die Löslichkeit von Schlacke in 2%ig. Citronensäure erhöht. (Chem. News 107. 39. 24/1. London.)  
JUNG.

**M. A. Rakusin**, *Über das ausschließliche Vorkommen der Undekaphthensäure in einem Erdölwasser aus Grosny*. Das untersuchte Erdölwasser aus Grosny enthielt im Liter 1,3820 g Naphthensäuren. Zur näheren Unters. der Naphthensäuren wurde das Erdölwasser angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt. Der Rückstand war ein wenig gefärbtes Öl, das unl. in W., aber unter CO<sub>2</sub>-Entw. l. in wss. Soda-lösung war. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade, Behandlung der zurückbleibenden Schmierseife mit 95%ig. A. und Abscheidung der Naphthensäure mit gasförmiger CO<sub>2</sub> hinterblieb ein farbloses, dickes Öl, welches nicht krystallisierte. Das Bariumsalz ist ein weißer, voluminöser Nd., wl. in sd. W.; Bleisalz, weißer Nd., l. in h. W.; Kupfersalz, grüner Nd.; Silbersalz, weißer, käsiger Nd., teilweise l. in sd. W., aus der wss. Lsg. scheidet sich das Salz flockig aus, ist in NH<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> ll. Zur Analyse wurde das Silbersalz verwendet. Die Analyse ergab, daß das untersuchte Erdölwasser reines undekaphthensaures Natrium enthielt. (Petroleum 8. 797—98. 19/3.)  
JUNG.

**Max Doenhardt**, *Petroleum und seine Löslichkeit in Wasser*. Terpeneol, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>OH, wird mit Petroleum geschüttelt, die erhaltene Lsg. mit Triolein u. KOH im Überschuß zusammengerührt und einige Zeit stehen gelassen. Die gebildete Seife löst sich glatt in A., die alkoh. Lsg. läßt sich mit W. in jedem Verhältnisse mischen. (Pharmaz. Ztg. 58. 266. 2/4.)  
GRIMME.

**Heinrich Mache**, *Über die sogenannte „flammenlose“ Gasheizung*. Der Vf. kommt anlässlich des von BONE (S. 771) angegebenen Verf., ein brennbares Gasgemisch im Innern einer festen Substanz zur Verbrennung zu bringen, auf seine bereits früher (Ann. der Physik [4] 24. 527; C. 1908. I. 204) mitgeteilten ganz ähnlichen Verss. zurück u. kommt entgegen der Ansicht von BONE zu dem Schluß,

daß eine katalytische Wrkg. des festen Materials den Vorgang wohl unterstützt, ihn aber nicht hervorruft. Das Eindringen der Flamme erfolgt in genau derselben Weise auch in eine Substanz, welche gar keine katalytische Wrkg. besitzt, wenn sie nur hinreichend porös ist. Es erscheint dem Vf. daher gewagt, die Erscheinung als flammenlose Verbrennung zu bezeichnen. (*Ztschr. f. angew. Ch.* **26.** 167—68. 21/3. [22/2.])  
JUNG.

**F. Dolezalek**, *Über die elektrische Erregbarkeit des Benzins (Bemerkungen zu dem Gutachten von Prof. M. M. Richter)*. Der Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von RICHTER (S. 474) und warnt davor, die Erdung des Benzintanks und der Rohrleitungen als ausreichenden Schutz gegen elektrische Selbstzündung des Benzins zu betrachten. (*Chem. Ind.* **36.** 147—49. 15/3. Physikal. Inst. Techn. Hochschule. Charlottenburg.)  
JUNG.

**M. M. Richter**, *Über die elektrische Erregbarkeit des Benzins*. Erwiderung auf die Einwendungen, die DOLEZALEK (vgl. vorstehendes Ref.) gegen das Gutachten des Vfs. anführt. (*Chem. Ind.* **36.** 149. 15/3. [7/3.] Karlsruhe i. B.)  
JUNG.

**Georg Grasser**, *Die Herstellung der Gerb- und Farbstoffextrakte*. Bericht über deren Darst., Verwendung und Prüfung. (*Chem. Ind.* **37.** 373—75. 27/3. Graz.)  
JUNG.

## Patente.

**Kl. 8i. Nr. 258650** vom 20/4. 1912. [9/4. 1913].

**Werner Esch**, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer Abart von Linoleum*, dadurch gekennzeichnet, daß man vulkanisierte Kautschuk-, Guttapercha- oder Balatasubstanz mit Linoleumzement h. vermischt, erforderliche Füll- u. Farbstoffe einverleibt und das Ganze wie bei Linoleum weiter verarbeitet.

**Kl. 8m. Nr. 258752** vom 5/10. 1911. [7/4. 1913].

**John Henry Smith**, La Garenne-Colombes b. Paris, *Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Farbstoffen in wasserlöslichen, bei Kälte erstarrenden Bindemitteln*, dadurch gekennzeichnet, daß Zucker- oder Gummiarten in konz. Zustand oder konz. Lsg. dem Bindemittel einverleibt werden. Der Zusatz dieser Körper zu der Gelatine kann direkt in Gelatineemulsion gebracht werden oder auch durch Baden der fertigen festen Gelatineemulsionsschichten in konz. Lsgg. von Zucker- u. Gummiarten erfolgen. Die letzte Art der Zugabe wird besonders beim nachträglichen Fixieren der Ausbleichschichten angewandt, indem den Fixierbädern Zucker- und Gummiarten zugesetzt werden.

**Kl. 12i. Nr. 258554** vom 14/7. 1912. [9/4. 1913].

**Hugo Petersen**, Berlin-Steglitz, *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kammerversfahren unter Verwendung von zwei Glovertürmen*. Auf den zweiten vor der ersten Kammer befindlichen Gloverturn wird nur Kammersäure aufgegeben.

**Kl. 12m. Nr. 258593** vom 3/1. 1911. [7/4. 1913].

**Chemische Fabrik Coswig**, Anhalt, G. m. b. H., Coswig, Anhalt, *Verfahren zur Gewinnung sehr porösen und hochprozentigen Bariumoxyds aus Bariumcarbonat*,

dadurch gekennzeichnet, daß man Gemische aus Bariumcarbonat und geeigneten Reduktionsmitteln, speziell Kohle, nicht mehr wie bisher unter gewöhnlichem Druck bei den hierbei zur Reaktion nötigen sehr hohen Temp., sondern unter vermindertem Druck bei niedrigeren Temp. reagieren läßt, wobei man zur Aufrechterhaltung des niedrigen Druckes die Reaktionsgase ständig absaugt und die ganze Rk., am besten unter Anwendung indirekter elektrischer Widerstandserhitzung, in einem Ofen vornimmt, dessen Wände aus einem Material bestehen, das gasundurchlässig ist und dem Druck der äußeren Atmosphäre standzuhalten vermag, dessen sämtliche Öffnungen außerdem luftdicht abschließbar sind.

**Kl. 18b. Nr. 258709** vom 24/9. 1912. [8/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256303; C. 1913. I. 759.)

**Henri Naegell**, Hayingen i. L., *Verfahren zur vollständigen Ausnutzung basischer Phosphatschlacken*. Die basischen Phosphatschlacken werden vor der Behandlung mit flüchtigen SS. einer oxydierenden Röstung unterworfen. Durch dieses Rösten der Schlacke wird es möglich, die Phosphatniederschläge, die nachträglich zur vollständigen Entfernung der schwefligen S., die zum Teil als schweflig-saurer Kalk vorhanden ist, erhitzt werden müssen, auf beliebig hohe Temp. zu erhitzen, ohne daß die vollständige Löslichkeit in Citronensäure eine Verringerung erfährt.

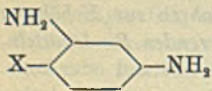
**Kl. 18b. Nr. 258834** vom 28/11. 1911. [9/4. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255240; früheres Zus.-Pat. 256037; C. 1913. I. 576.)

**Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges.**, Bochum, *Herstellung von hochwertigem Stahl und hochprozentiger Phosphatschlacke im Herdofen nach dem Roheisenerzprozeß im Kippofen*. Die Entschlackung erfolgt dadurch, daß das Kippen gleichzeitig mit dem Abblasen vorgenommen wird.

**Kl. 22a. Nr. 258653** vom 2/3. 1912. [7/4. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung rotbrauner Disazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß die Äther des 2,4-Diaminophenols sich glatt tetrazotieren lassen und durch Kuppelung mit 2 Mol. eines m-Diamins nebensteh. Formel, worin X = H oder ein Substituent, wie z. B. CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> oder OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> usw., sein kann, wertvolle rotbraune Farbstoffe liefern. Die als Ausgangsmaterialien dienenden Äther des 2,4-Diaminophenols können aus den entsprechenden Dinitroäthern,



z. B. dem 2,4-Dinitroanisol oder -phenetol durch Reduktion nach den üblichen Methoden, z. B. mit Eisen und Essigsäure, gewonnen werden. Das 2,4-Diaminoinisol, sowie das 2,4-Diaminophenetol krystallisieren aus Ä. in farblosen Nadeln, F. 67—68°, die sich nach kurzer Zeit beim Liegen an der Luft an der Oberfläche unter Dunkelfärbung oxydieren.

**Kl. 22b. Nr. 258517** vom 13/2. 1912. [7/4. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Diarylanthrachinonylmethanfarbstoffe*, darin bestehend, daß man Aldehydoanthrachinone entweder mit zwei Molekülen derselben oder verschiedener aromatischer Oxycarbonsäuren zu Leukosäuren kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert oder die Aldehyde zunächst mit einem Molekül einer aromatischen Oxycarbonsäure zu Hydrolen und diese mit einem zweiten Molekül derselben oder einer anderen Oxyssäure zu Leukosäuren vereinigt und diese zu Farbstoffen oxydiert. — 1-Chlor-2-aldehydoanthrachinon liefert



bei der Kondensation mit *o*-Kresotinsäure und darauffolgende Oxydation einen Farbstoff, der Wolle beim Nachchromieren blau färbt. Die Patentschrift enthält eine Tabelle über die Eigenschaften der Farbstoffe aus *3*-Chlor-2-aldehydoanthrachinon, *1,3*-Dichlor-2-aldehydoanthrachinon und *1*-Chlor-2-aldehydoanthrachinonsulfosäure.

Kl. 22b. Nr. 258560 vom 5/4. 1912. [8/4. 1913].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung brauner basischer Farbstoffe, darin bestehend, daß aromatische *m*-Diamine, welche eine Methylgruppe in Orthostellung zu einer der Aminogruppen enthalten, in Ggw. von Salzsäure mit aromatischen Nitrokörpern, eventuell unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel und von Sauerstoffüberträgern, z. B. Eisenchlorid, erhitzt werden. Man erhitzt ein Gemisch von salzsaurem *m*-Toluyldiamin,  $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 4$ ) und der freien Base und fügt allmählich Nitrobenzol zu. Der Farbstoff löst sich in W., die Lsg. zeigt grüne Fluorescenz. Er färbt tannierte Baumwolle und Leder braun. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *o*-Toluyldiamin,  $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 6$ ), *m*-Xylyldiaminbase,  $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4 : 6$ .

Kl. 22b. Nr. 258561 vom 12/2. 1910. [7/4. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von halogenhaltigen Küpenfarbstoffen, darin bestehend, daß man die Kondensationsprodd. von Halogenanthrachinonen u. Thiosalicylsäure oder Anthranilsäure mit Halogenen oder halogenentwickelnden Mitteln behandelt und darauf den Ringschluß zu den Thioxanthon-, bezw. Acridonderivaten vollzieht. Eine besondere Ausführungsform besteht darin, daß man die Behandlung mit Halogen nach dem Ringschluß vornimmt, wobei die Bromierung der nach dem Verf. des Pat. 221853 erhaltlichen Anthrachinonacridone ausgenommen wird. Die halogenhaltigen Küpenfarbstoffe färben in klareren und lebhafteren Nuancen als die Ausgangsfarbstoffe. Das Verf. ist erläutert an der Bromierung des Anthrachinon-1,2,5,6-dithioxanthons, der Chlorierung des Anthrachinon-1,2-acridons u. der Kondensation der bromierten Anthrachinon-1-anthranilsäure.

Kl. 22b. Nr. 258808 vom 3/12. 1910. [7/4. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, Verfahren zur Herstellung von küpenfärbenden Anthrachinonderivaten, darin bestehend, daß man Anthrachinonacridonylaminoanthrachinone oder Anthrachinonthioxanthonylaminoanthrachinone mit konz. Schwefelsäure bei erhöhter Temp. behandelt. Das aus Anthrachinonbromacridon u. 1-Aminoanthrachinon erhaltliche Anthrachinonacridonylaminoanthrachinon gibt beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure einen rotbraunen Küpenfarbstoff, swl. in Nitrobenzol, Anilin. Lsg. in Schwefelsäure rotbraun. Das aus Anthrachinonbromthioxanthon u. 1-Aminoanthrachinon erhaltliche Anthrachinonthioxanthonylaminoanthrachinon liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure einen gelbbraunen Küpenfarbstoff, l. in Anilin, swl. in Nitrobenzol, Lsg. in Schwefelsäure rotbraun. Die neuen Küpenfarbstoffe sind als Coeramidoninanthrachinonacridone, bezw. -thioxanthone aufzufassen.

Kl. 23b. Nr. 258608 vom 12/3. 1912. [11/4. 1913].

Rütgerswerke-Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Überführung der Säureharze von der Erdölreinigung in wasserlösliche Produkte, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureharze wiederholt mit W. oder verd. Alkali wäscht und das Waschwasser, bezw. die Waschlauge entfernt und durch neue Fl. ersetzt.

**Kl. 23 e. Nr. 258393** vom 2/3. 1909. [2/4. 1913].

**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk**, Lehnitz b. Berlin, Nordbahn, *Verfahren zur Darstellung von haltbaren Mischungen aus aktiven Sauerstoff enthaltenden Boraten und Seifen*, dadurch gekennzeichnet, daß man diesen Mischungen Salze des Magnesiums, der alkal. Erden und des Zinks in geringer Menge zusetzt.

**Kl. 23 e. Nr. 258655** vom 11/4. 1911. [4/4. 1913].

**S. Diesser**, Chem. Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie, Zürich-Wollishofen, und **K. Wohlrab**, Zürich, *Verfahren zur Herstellung von wasserfreien, chemisch gebundenen Schwefel enthaltenden seifenartigen Produkten*, dadurch gekennzeichnet, daß fette Öle oder Fette mit wasserfreiem Natriumthio-sulfat auf Temp. über 200° bis zur völligen Verseifung erhitzt werden. Die so erhältlichen seifenartigen Prodd. sollen als dermatologische Präparate Verwendung finden.

**Kl. 29 b. Nr. 258810** vom 23/2. 1912. [8/4. 1913].

**Leopold Sarason**, Berlin-Westend, *Verfahren zur Herstellung von Kunstfäden*, dadurch gekennzeichnet, daß man aus feinen Öffnungen gespritzte Lsgg. von *Algin-säure* der Einw. von koagulierenden Mitteln aussetzt.

**Kl. 30 u. Nr. 258612** vom 2/4. 1911. [8/4. 1913].

**Julius Herold jr.**, Monzingen a. Nahe, *Verfahren zur Darstellung von festen Lösungen von Halogenen in Gelatine*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf *Gelatine* in trockenem oder gequollenem Zustande bei Abwesenheit säurebindender Mittel freie Halogene für sich oder gelöst einwirken läßt und darauf die Quellungsmittel entfernt. Das Halogen verteilt sich in dem Gel oder der trockenen Gelatine, deren geringer Wassergehalt dann als Quellungsmittel zu betrachten ist, und wird in beträchtlicher Menge adsorbiert. Nach Entquellen dieses Gels, am einfachsten durch Verdunsten des Lösungsmittels, bleibt das Halogen adsorbiert, nicht unter Substitution chemisch gebunden, zurück. Die so erhaltenen Prodd. stellen vorzügliche Antiseptica dar.

**Kl. 32 a. Nr. 258351** vom 5/5. 1911. [1/4. 1913].

**Voelker & Co.**, G. m. b. H., Beuel b. Bonn a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Quarzgegenständen mit gefärbten oder völlig verglasten Oberflächen*. Ein durch Schmelzen von Quarzsand um einen elektrischen Widerstandskern erzeugter Quarzkörper wird in der Hitze mit einem zweiten, ebenfalls genügend erhitzten Quarzkörper durch Blasen vereinigt, welchem die für den fertigen Körper gewünschte Oberflächenbeschaffenheit oder Farbe durch geeignete Behandlungsweise gegeben worden ist.

**Kl. 32 a. Nr. 258518** vom 27/2. 1912. [8/4. 1913].

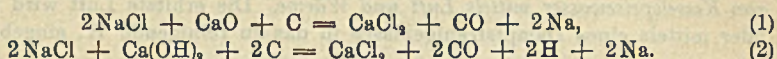
**William Windle Pilkington**, The Hazels, Prescott (Lancash., Engl.), *Ofen zur Erhitzung von Häfen zum Ziehen von geschmolzenem Glase*, gekennzeichnet durch die Anordnung eines oder mehrerer Paare von Gaskanälen, von denen je ein Kanal abwechselnd mit dem anderen Kanal desselben Paares benutzt wird, um Gas zur Einführung in das Innere des Ofens zu bringen, während der zur Beheizung jeweils nicht verwendete Kanal des Paares durch ein Ventil von der Gaszuleitung abgeschnitten wird, um unwirksam zu bleiben.

**Kl. 39 b. Nr. 258899** vom 7/4. 1911. [8/4. 1913].

**Martin Hohl**, Colombo, Ceylon, *Verfahren zum Koagulieren und Desinfizieren des Saftes von Gummibäumen*, gekennzeichnet durch die Verwendung passend gereinigten Holzessigs.

Kl. 40a. Nr. 258353 vom 27/2. 1912. [2/4. 1913].

**Adolf Barth**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall aus den Chloriden der Alkalimetalte*. Es wurde gefunden, daß man bei Behandlung eines Gemisches von Alkalichloriden mit Oxyden oder Hydroxyden von Erdalkali- oder Schwermetallen und Kohle bei hohen Temp. Alkalimetall erhält, das aus der Schmelze unter Entw. von CO abdestilliert. Es muß so viel Oxyd oder Hydroxyd vorhanden sein, um das Chlor der Alkalichloride zu binden:



Es empfiehlt sich, den F. des Reaktionsgemisches durch geeigneten Zusatz von Flußmitteln herunterzudrücken. Hierfür eignen sich unter anderem Chlorzink, Chlorcalcium, Fluornatrium, Chlorstrontium, Chlorbarium. Statt dem Reaktionsgemisch von vornherein Flußmittel zuzusetzen, kann dasselbe auch in eine alte Schmelze eingetragen werden, aus welcher das Alkalimetall schon ganz oder teilweise abdestilliert ist.

Kl. 42i. Nr. 258858 vom 10/5. 1912. [9/4. 1913].

**Felix Meyer**, Aachen, *Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes strömender Gase*. Es wird das zu bestimmende Gas mit einem bekannten Gas oder umgekehrt das bekannte Gas mit dem zu bestimmenden Gas durch geeignete, von der Gasdichte abhängige Meßapp., mittels deren die Strömungsgeschwindigkeit, bezw. Menge des treibenden Gases eingestellt u. auch die Dichte des getriebenen Gases abgelesen werden kann, hindurchgeführt. Als Meßapp. werden Momentgasmesser (Rotamesser) verwendet.

Kl. 55b. Nr. 258240 vom 4/8. 1910. [1/4. 1913].

**Alfred Lietzenmeyer**, Aachen, *Verfahren zur Herstellung von Papiermasse aus bedrucktem oder beschriebenem Papier, gebrauchten Pappen und anderen Roh- oder Altstoffen der Papierfabrikation*. Es erfolgt die chemische Vorbehandlung mittels Ätznatron und Natriumhypochlorit (*Antiformin*) mit oder ohne Zusatz von Benzuseifen oder ähnlichen Verbb. und die Trennung von Lauge und M. durch Auspressen der M.

Kl. 57b. Nr. 258241 vom 6/12. 1911. [1/4. 1913].

**Union Photographique Industrielle établissements Lumière & Joula Réunion**, Lyon, Frankr., *Verfahren zum Sensibilisieren von Ausbleichschichten*, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausbleichpapier o. dgl. vor der Belichtung mit Lsgg. von Hypochloriten, Hypobromiten, Hypojoditen, für sich oder unter Zugabe von Chloriden, Bromiden, Jodiden der Alkalien, alkal. Erden oder Leichtmetalle getränkt wird.

Kl. 75c. Nr. 258505 vom 28/4. 1909. [7/4. 1913].

**Max Ulrich Schoop**, Zürich, *Verfahren zum Herstellen dichter, metallischer Überzüge*. Es wird auf fl. Metall behufs Zerstäubung mittels Dämpfe oder Gase Druck ausgeübt und so das feinzerteilte Metall auf die zu behandelnden Flächen gespritzt.

Kl. 80b. Nr. 258683 vom 15/10. 1911. [7/4. 1913].

**Israel Schlossberg**, Hamburg, *Verfahren der Herstellung aus reinem Kieselsäureanhydrid bestehender, säure- und feuerfester Körper*, dadurch gekennzeichnet, daß man Quarzit mit kolloidaler Kieselsäure und Kalk zu einer formbaren M. ver-

arbeitet, hieraus Steine formt, diese härtet und von dem Kalk durch Behandlung mit einer S., wie Kieselfluorwasserstoffsäure oder Salzsäure, und Auslaugen mit W. befreit.

Kl. 85b. Nr. 258231 vom 19/4. 1912. [31/3. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 257454; C. 1913. I. 1251.)

Hörenz & Imle, G. m. b. H., Dresden, *Verfahren zum Reinigen und Enthärten von Kesselspeisewasser mittels Luft und Wärme*. Die erhitzte Luft wird unmittelbar oder mittels eines Dampfstrahlgebläses in das zu reinigende W. eingeblasen.

## Bibliographie.

- Allendy, R. F., *L'Alchimie et la Médecine. Etude sur les théories hermétiques dans l'histoire de la Médecine*. Paris 1912. gr. in-8. 159 pg.
- Arnold, J. P., *Origin and History of Beer and Brewing, from prehistoric times to the beginning of Brewing Science and Technology*. Chicago 1911. 8. XVI and 411 pg. with figures. cloth. Mark 25.
- Bauer, H., *Trinkwasser und Trinkwasserversorgung*. Leipzig 1912. XII. 72 SS. mit 7 Figuren. Mark 0,40.
- Beckurts, H., *Grundzüge der Pharmazeutischen Chemie*. (2 Bände.) Bd. I: Anorganischer Teil. Leipzig 1912. 8. mit 1 Spektraltafel u. 55 Figuren. Mark 10.
- Boltzmann, L., *Vorlesungen über Gastheorie*. 2., unveränderter Abdruck. Teil II (Theorie VAN DER WAALS'; Gase mit zusammengesetzten Molekülen; Gasdissociation). Leipzig 1912. gr. 8. X u. 265 SS.  
Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1910—12. 210 u. 275 pg. Mark 13.
- Byrom, T. H., *Physics and Chemistry of Mining*. 2. edition. London 1912. 8. 208 pg. with figures. cloth. Mark 3,70.
- Crookes, W., *Strahlende Materie oder der vierte Aggregatzustand*. Deutsch von H. Gretschel. Leipzig 1912. gr. 8. 38 SS. mit 21 Figuren. Mark 1,50.
- Ebert, H., *Anleitung zum Glasblasen*. 4., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Leipzig 1912. gr. 8. XII u. 123 SS. mit 75 Figuren. Mark 2,80.
- Grüss, J., *Biologie und Capillaranalyse der Enzyme*. Berlin 1912. gr. 8. VI u. 227 SS. mit 3 colorierten Tafeln und 53 Figuren. Mark 16.
- Hünseler, F., *Die Chemie unserer Nahrungs- und Genußmittel nebst Einführung in die Chemie*. Kempten u. München 1912. kl. 8. V u. 144 S. Mark 1.
- Jahrbuch der Chemie*. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von R. Meyer. Jahrgang 21: 1911. Braunschweig 1912. gr. 8. XII u. 595 SS. Mark 19.
- Villavecchia, V., *Dizionario di Merceologia e di Chimica applicata alla conoscenza dei prodotti della cave e miniere, del suolo e dell'industria*. 3. edizione. Volume II (N—Z e indice). Milano 1912. 8. 1460 pg. Mark 12,50.  
L'opera completa, 2 volumi, 1910—1912. 1574 e 1460 pg. Mark 25.
- Wysor, H., *Analysis of Metallurgical and Engineering Materials. Systematic arrangement of laboratory methods*. Easton, Pa., 1912. 4. 82 pg. with figures. leather. Mark 10.
- Ziegler, G. A., *Leitfaden der Wasseruntersuchung*. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. 2. Auflage. Stuttgart 1912. 8. 129 SS. Mark 3.